

Mikrostruktur und Dynamik von Wasserstoff-dotiertem nanokristallinen Palladium

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Phys. Thomas Striffler
aus Bad Homburg

Referent: Prof. Dr. H. Wipf
Korreferent: Prof. Dr. R. Feile

Tag der Einreichung: 09.01.2001
Tag der mündlichen Prüfung: 25.04.2001

Darmstadt 2001
D 17

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
2. Grundlagen	4
2.1. Neutronenstreuung als Messmethode zur Untersuchung kondensierter Materie	4
2.1.1. Neutronen und ihre Eigenschaften	4
2.1.2. Die Neutronenstreuinstrumente D22 und IN6 am Institut Laue-Langevin in Grenoble	6
2.1.3. Neutronenstreuungsfunktionen	10
2.2. Das Metall-Wasserstoff-System Palladium-Wasserstoff	18
2.2.1. Herstellung von Metall-Wasserstoff-Systemen	18
2.2.2. Wesentliche Eigenschaften von Palladium-Wasserstoff	19
2.3. Nanokristalline Materialien	21
2.3.1. Eigenschaften nanokristalliner Materialien	21
2.3.2. Herstellung nanokristalliner Materialien	23
3. Mikrostrukturuntersuchung von nanokristallinem Palladium mittels kontrastvariiertem Neutronenkleinwinkelstreuung	25
3.1. Einführung und Motivation	25
3.2. Experiment	26
3.2.1. Probeneigenschaften	27
3.2.2. Probenbehälter	29
3.2.3. Probendotierung	29
3.2.4. Neutronenstreuungsmessungen	30
3.3. Experimentelle Ergebnisse	31

3.3.1.	Ergebnisse der Neutronenstreuungen	31
3.3.2.	Datenaufbereitung	34
3.4.	Diskussion der Neutronenstreudaten an Proben mit Konzentrationen unterhalb von 4 at% (außerhalb des Zwei-Phasen-Gebiets)	35
3.4.1.	Datenmodellierung	35
3.4.2.	Qualitative Analyse der Ergebnisse	38
3.4.3.	Quantitative Ergebnisse	41
4.	Wasserstoff-Diffusion und niederfrequente Schwingungen in nano- kristallinem Palladium	47
4.1.	Vorgeschichte	47
4.1.1.	Erste Experimente zur Untersuchung der Wasserstoff-Dif- fusion in nanokristallinem Palladium	47
4.1.2.	Experimente zur Untersuchung niederfrequenter Schwingungen in nanokristallinem Palladium	48
4.2.	Motivation	52
4.3.	Experiment	53
4.3.1.	Probeneigenschaften	54
4.3.2.	Neutronenstreuung	54
4.3.3.	Experimentelle Ergebnisse	54
4.4.	Datenmodellierung	55
4.5.	Ergebnisse einer vorläufigen Auswertung	60
4.6.	Ausblick	62
5.	Zusammenfassung	63
5.1.	Mikrostrukturuntersuchung von nanokristallinem Palladium mittels kontrastvariiertter Neutronenkleinwinkelstreuung	63
5.2.	Wasserstoff-Diffusion und niederfrequente Schwingungen in nanokristallinem Palladium	65
A.	Alternative Modellierung der Neutronenkleinwinkelstreudaten von nanokristallinem Palladium	73

B. Diskussion der Neutronenkleinwinkelstreudaten von nanokristal- linem Palladium bei Konzentrationen bis zu 10,0 at% (innerhalb des Zwei-Phasen-Gebiets)	76
C. Analyse gemessener Neutronenstreuintensitäten	81

1. Einführung

Diese Arbeit stellt Neutronenkleinwinkelstreuexperimente an Wasserstoff- und Deuterium-dotiertem nanokristallinen Palladium vor, sowie neutronenspektroskopische Experimente zur Untersuchung der Wasserstoff-Diffusion und niederfrequenter Schwingungen in nanokristallinem Palladium.

Die Eigenschaften eines Materials werden durch seine Stöchiometrie und Struktur bestimmt. In kristallinen Festkörpern haben hierbei die Anzahl und die Art von strukturellen Defekten einen besonders großen Einfluss. Somit sind Kenntnisse über Struktur und Eigenschaften der Defekte von wesentlicher Bedeutung zur Beschreibung der Materialeigenschaften, aber auch für die Produktion neuer Materialien für definierte Einsatzgebiete.

Ein Beispiel für neue Materialien sind die nanokristallinen Materialien [Sie1997, Gle12000], die sich von herkömmlichen Materialien nicht durch ihre chemische Zusammensetzung unterscheiden, sondern durch ihre Mikrostruktur (Morphologie). Sie bestehen aus Kristalliten, deren Korndurchmesser typischerweise zwischen 2 und 50 nm liegen. Aufgrund der geringen Korngröße befindet sich bei diesen Materialien im Vergleich zu herkömmlichen grob-polykristallinen Materialien ein beträchtlich größerer Anteil der Atome in der ungeordneten Umgebung von Korngrenzen. Dies führt zu einer Vielzahl von neuen interessanten physikalischen Eigenschaften. Von Bedeutung für diese Arbeit ist hierbei die höhere Wasserstoff-Löslichkeit von nanokristallinem Palladium im Vergleich zu grob-polykristallinem Palladium bei niedrigen Konzentrationen. Einige Autoren [Stuh1992, Birr1984] bezeichnen den nanokristallinen Zustand, neben dem kristallinen und dem amorphen Zustand, als einen weiteren Zustand der festen Materie.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Mikrostruktur von nanokristallinem Palladium mittels Neutronenkleinwinkelstreuung. Um den Informationsgehalt bei diesem Experiment zu erhöhen, wurden durch eine gezielte Dotierung der Proben mit Wasserstoff und Deuterium die Streulängenkontraste in der Probe geändert. So konnten der mittlere Kornradius, die Korngrenzendicke und die Palladiumdichte in den Korngrenzen ermittelt werden. Weiter ergaben die Messungen an den beiden Wasserstoff- und Deuterium-dotierten Proben, dass sich Wasserstoff und Deuterium bei niedrigen Konzentrationen vorwiegend in den Korngrenzen anlagert. Das Ex-

periment wurde an nanokristallinem Palladium durchgeführt, da Palladium bereits bei Raumtemperatur mit Wasserstoff oder Deuterium dotiert werden kann. Die Neutronenstreuexperimente zu diesem Experiment wurden mit dem Instrument D22 am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble durchgeführt.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der dynamischen Eigenschaften von Wasserstoff-dotiertem nanokristallinem Palladium mittels energieaufgelöster Neutronenstreuexperimente. Speziell der Einfluß der Korngrenzen auf die Wasserstoff-Diffusion und das Schwingungsverhalten des Palladiums sollte hierbei untersucht werden. Bereits in früheren Experimenten [Suz1995, Ful1995, Tra1995, Ful1996, Fra1997, Ful1997, Stuh1998] konnte gezeigt werden, dass das Schwingungsverhalten in nanokristallinen Materialien durch den größeren Volumenanteil an Korngrenzen im Vergleich zu grob-polykristallinen Materialien verändert ist.

Bei der hier beschriebenen Untersuchung des Schwingungsverhaltens diente der Wasserstoff als Sonde für die Schwingungen der Palladium-Atome in den Korngrenzen. Der in den Korngrenzen befindliche Wasserstoff folgt den Schwingungsbewegungen der schwereren Palladium-Atome. Da sein inkohärenter Wirkungsquerschnitt deutlich größer ist als der kohärente und der inkohärente Wirkungsquerschnitt von Palladium, können mit der inkohärenten Streuung des Wasserstoffs die niederfrequenten Schwingungsmoden (band modes) des Palladiums sichtbar gemacht werden.

Wie später in Kapitel 4 noch gezeigt wird, besitzen die Streubeiträge durch Gitterschwingungen und durch Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Palladium ein ähnliches Aussehen. Dies erschwert die gleichzeitige Analyse der beiden Beiträge erheblich. Allerdings kommt bei sehr tiefen Temperaturen die Wasserstoff-Diffusion zum Erliegen und somit verschwindet deren Streubeitrag. Aus diesem Grund wurden bei dem hier beschriebenen Experiment Neutronenstreuexperimente in einem Temperaturbereich zwischen 2 K und 290 K durchgeführt. Die Auswertung der Tieftemperaturmessungen vereinfacht sich dann erheblich, da bei deren Modellierung kein Streubeitrag durch Wasserstoff-Diffusion berücksichtigt werden muss. Schließlich hofft man durch die Auswertung der Tieftemperaturmessungen so viel Informationen über die Streuung durch Gitterschwingungen zu erhalten, dass dann auch eine Analyse der Wasserstoff-Diffusion möglich sein wird. Für die hier durchgeführten zeitaufgelösten Neutronenstreuexperimente wurde das Flugzeitspektrometer IN6 am ILL in Grenoble verwendet.

Einsatzmöglichkeiten für nanokristalline Materialien könnten sich als Metall-Wasserstoff-System ergeben. Im Gegensatz zu grob-polykristallinen Metall-Wasserstoff-Systemen, die bereits seit mehreren Jahren sowohl Ziel der Grundlagenforschung als auch der angewandten Forschung sind, sind die Eigenschaften nanokristalliner Metall-Wasserstoff-Systeme bisher erst in geringem Maße erforscht. Grob-polykristalline Metall-Wasserstoff-Systeme finden bereits heute in Form von Nickelhydridbatterien Anwendung. Mit Hilfe von Metall-Wasserstoff-Systemen kann Was-

serstoff möglicherweise auch als sekundärer Energieträger nutzbar gemacht werden. So könnten z.B. Metall-Wasserstoff-Systeme eine Verwendung als Wasserstoff-Speicher für Brennstoffzellen getriebene Fahrzeuge finden. Für neuen Auftrieb auf diesem Forschungsgebiet sorgte die Entdeckung, dass NaAlH_4 , welches zu katalytischen Zwecken noch mit Titan legiert ist, einen besonders hohen Gewichtsanteil an Wasserstoff aufnehmen kann [Bogd1997]. Wasserstoff in Metallen führt aber auch zu Veränderungen ihrer Materialeigenschaften. So ist Yttrium ab einer bestimmten Wasserstoff-Konzentration nicht mehr metallisch sondern ein Halbleiter [Hui1996]. Oberhalb dieser Wasserstoffkonzentration ist es durchsichtig und könnte somit als schaltbarer Spiegel Verwendung finden. Wasserstoff in Metallen führt auch zu einer Versprödung des Metalls. Eine solche Versprödung kann erwünscht sein, beispielsweise zur Pulverisierung von Metallen [Wip1999]. Bei Spannbeton hingegen ist die Versprödung von metallischen Zuggliedern ein ernstzunehmendes Problem, da hierdurch die Stabilität von Gebäuden gefährdet wird.

Nachfolgend ein kurzer Überblick über die Inhalte der einzelnen Kapitel:

Kapitel 2 enthält Grundlagen der Neutronenstreuung, die für die Experimente dieser Arbeit relevant sind, sowie Eigenschaften, Präparations- und Charakterisierungstechniken von Metall-Wasserstoff-Systemen und nanokristallinen Materialien.

In **Kapitel 3** wird das bereits erwähnte kontrastvariierte Neutronenkleinwinkelstreuexperiment zur Untersuchung der Mikrostruktur von nanokristallinen Palladium beschrieben. Das Kapitel enthält experimentelle Details und präsentiert die gemessenen Daten. Es erläutert die Modellierung der Daten und diskutiert qualitativ und quantitativ die damit erzielten Ergebnisse.

Kapitel 4 erläutert das Neutronenstreuexperiment zur Untersuchung der Wasserstoff-Diffusion und der niederfrequenten Schwingungen in nanokristallinem Palladium. Es erläutert die Motivation zu diesem Experiment, sowie experimentelle Details. Ein Modell zur Beschreibung der Daten wird vorgestellt und Ergebnisse einer vorläufigen Auswertung werden präsentiert.

Schließlich befindet sich in **Kapitel 5** eine Zusammenfassung der Experimente und Ergebnisse, die in dieser Arbeit durchgeführt und gefunden wurden.

2. Grundlagen

Der erste Abschnitt 2.1 des hier beginnenden Kapitels gibt eine kurze Einführung über die wichtigsten Grundlagen der Neutronenstreuung. Hierzu stellt er die in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden und Messinstrumente vor. Ebenso werden die für diese Arbeit relevanten Streufunktionen präsentiert. Der darauf folgende Abschnitt 2.2 behandelt grundlegende Eigenschaften und die Herstellung des Metall-Wasserstoff-Systems Palladium-Wasserstoff. Ein weiterer Abschnitt 2.3 beschäftigt sich mit den Eigenschaften und der Herstellung nanokristalliner Materialien.

2.1. Neutronenstreuung als Messmethode zur Untersuchung kondensierter Materie

Die Neutronenstreuung ist heute eine der wichtigsten Messmethoden zur Untersuchung von kondensierter Materie. Dieser Sachverhalt wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

2.1.1. Neutronen und ihre Eigenschaften

Geladene Teilchen, wie Protonen oder Elektronen, können aufgrund ihrer starken Coulomb-Wechselwirkung nicht tief in ein Material eindringen. Die ungeladenen Neutronen hingegen zeigen nur eine schwache Wechselwirkung mit der Materie und können daher auch größere Proben durchdringen. Das hat zur Folge, dass auch noch bei relativ dicken Proben (wenige mm) vorwiegend Einfachstreuprozesse stattfinden. Dies erlaubt bei der Datenauswertung die Anwendung der Bornschen Näherung. Auch für Röntgenstrahlen ist dies gültig. Doch deren Energie von ungefähr 10 keV ist so hoch, dass sich Energieüberträge von wenigen meV durch Wechselwirkung mit der Materie nur noch schwer auflösen lassen. Der Energiebereich thermischer Neutronen (10-100 meV) liegt hingegen so, dass mit ihnen auch Energieüberträge dieser Größenordnung noch gut aufgelöst werden können.

Aufgrund des magnetischen Momentes des Neutrons können mit Hilfe von Neutronen auch magnetische Materialeigenschaften untersucht werden.

2.1. Neutronenstreuung als Messmethode zur Untersuchung kondensierter Materie

Für die (nicht-relativistische) kinetische Energie E eines einzelnen Neutrons gilt:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \quad \text{mit } k = \frac{m_n v}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.1)$$

In der obigen Gleichung steht \hbar für das Plancksche Wirkungsquantum ($\hbar = \frac{h}{2\pi} = 6,5822 \cdot 10^{-16}$ eVs) und k für den Betrag des Wellenzahlvektors. m_n ist die Masse des Neutrons ($m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27}$ kg) und λ ist seine de Broglie-Wellenlänge. Die Energie eines Neutrons ist durch seine Wellenlänge λ oder seine Flugeschwindigkeit v bestimmt. Für die Wellenlänge λ ergibt sich durch Auflösen von Gleichung 2.1:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_n E}} \quad (2.2)$$

Neutronen, deren Energie im Energiebereich für Energieanregungen in kondensierter Materie liegt, besitzen Wellenlängen λ von wenigen Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$). Die Wellenlängen sind somit in derselben Größenordnung wie die atomaren Abstände in Festkörpern, weshalb mittels Neutronendiffraktometrie auch Strukturbestimmung von Festkörpern durchgeführt werden kann.

Aus dem Streuwinkel Θ , dem Betrag des einfallenden Wellenzahlvektors $|\vec{k}_i|$ und dem Betrag des ausfallenden Wellenzahlvektors $|\vec{k}_f|$ kann sowohl der Impulsübertrag $\hbar Q$ als auch der Energieübertrag $\hbar\omega$ des Neutrons auf die Probe berechnet werden:

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (2.3)$$

$$\hbar Q = \hbar |\vec{Q}| = \hbar \sqrt{|\vec{k}_i|^2 + |\vec{k}_f|^2 - 2 |\vec{k}_i| |\vec{k}_f| \cos \Theta} \quad (2.4)$$

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 \left(|\vec{k}_i|^2 - |\vec{k}_f|^2 \right)}{2m_n} \quad (2.5)$$

Bei einem positiven Energieübertrag gibt das Neutron Energie an die Probe ab und erzeugt in dieser angeregte Zustände, beispielsweise Gitterschwingungen (Phononen). Im Fall eines negativen Energieübertrags werden angeregte Zustände in der Probe vernichtet, so dass das Neutron durch den Streuprozess Energie gewinnt.

2.1.2. Die Neutronenstreuinstrumente D22 und IN6 am Institut Laue-Langevin in Grenoble

Dieser Abschnitt stellt die Instrumente D22 und IN6 vor, die für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente verwendet wurden. Beide Instrumente befinden sich am Neutronenhochflussreaktor des Instituts Laue-Langevin [ILL] in Grenoble. Das Instrument D22 ist ein Neutronenkleinwinkelstreuinstrument, das für Strukturuntersuchungen im nm-Bereich eingesetzt wird. Mit dem Flugzeitspektrometer IN6 werden energieaufgelöste Neutronenstreuxperimente durchgeführt.

Das Neutronenkleinwinkelstreuinstrument D22

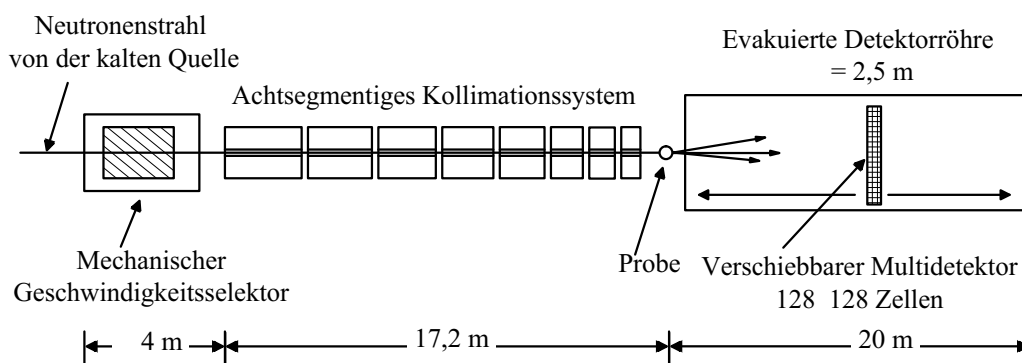


Abbildung 2.1.:
Schematische Darstellung des Neutronenkleinwinkelstreuinstruments D22

Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Darstellung des Instruments D22, mit dem Strukturen im Nanometerbereich untersucht werden können. Bei einem Neutronenstreuxperiment können umso größere Strukturen untersucht werden, je kleiner die Q bzw. die Streuwinkel sind, bei denen die Intensität gemessen werden kann (siehe hierzu auch Abschnitt 2.1.3 ab Seite 10). Dies erklärt die Bauweise eines Neutronenkleinwinkelstreuinstruments.

Die erste Komponente des Instruments D22, die von den einfallenden Neutronen passiert wird, ist ein mechanischer Geschwindigkeitsselektor, der aus rotierenden helizentrischen Lamellen besteht. Diese Lamellen sind mit einem absorbierenden Material beschichtet. Nur solche Neutronen können den Selektor passieren, deren Fluggeschwindigkeit gerade so groß ist, dass sie beim Durchflug durch den Selektor nicht auf die rotierenden Lamellen treffen. Abhängig von der Rotationsgeschwindigkeit der Lamellen können so aus dem einfallenden Neutronenstrahl

2.1. Neutronenstreuung als Messmethode zur Untersuchung kondensierter Materie

Neutronen mit Wellenlängen zwischen 4,5 und 40 Å selektiert werden. Die Energieauflösung $\frac{\Delta E}{E}$ der selektierten Neutronen liegt bei 20%.

Danach durchfliegen die monochromatisierten Neutronen ein achtsegmentiges Kollimatorsystem. Bei jedem dieser Segmente handelt es sich um einen kurzen Neutronenleiter. Abhängig von der Anzahl der im Strahl befindlichen Segmente können so unterschiedliche *virtuelle Quelle-zur-Probe-Abstände* (siehe hierzu auch [ILL1994, D22]) eingestellt werden. Jedes aus dem Neutronenstrahl entnommene Segment verkleinert den Raumwinkel, in dem sich die Quelle in Bezug auf die Probe befindet, ungefähr um einen Faktor zwei.

Nach Verlassen des Kollimatorsystems treffen die Neutronen schließlich auf die zu untersuchende Probe.

Sowohl die von der Probe gestreuten Neutronen als auch die ungestreuten Neutronen gelangen schließlich in eine evakuierte Röhre von ungefähr 20 m Länge. Innerhalb dieser Röhre befindet sich ein gegenüber der Probe verschiebbarer ³He-Multidetektor, bestehend aus 16384 quadratischen Detektorzellen, die auf einer Gesamtfläche von 0,96 m · 0,96 m angebracht sind. Der Abstand des Multidetektors zur Probe kann in einem Bereich von 1,35 m bis 18 m variiert werden. Diese Anordnung des D22 erlaubt Messungen über einen gesamten Q -Bereich bis zu 2 Å⁻¹. Um die Neutronen des ungestreuten Strahls (als Primärstrahl bezeichnet) auszublenden oder für Transmissionsmessungen abzuschwächen, kann in den Strahl wahlweise ein Primärstrahlfänger oder ein Abschwächer mit bekanntem Absorptionsquerschnitt positioniert werden.

Aus der gestreuten Intensität bei kleinen \vec{Q} kann schließlich die interessierende Größe, der differentielle elastische Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ pro Atom, ermittelt werden. Er ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass Neutronen in ein Raumwinkelement $d\Omega$ gestreut werden. Der Einfachheit halber soll dieser differentielle elastische Wirkungsquerschnitt pro Atom im Folgenden nur noch als der „differentielle Wirkungsquerschnitt“ bezeichnet werden.

Detailliertere Informationen zum Instrument D22 können [ILL1994, D22] entnommen werden.

Das Flugzeitspektrometer IN6

Flugzeitspektrometer, wie das IN6 werden für die Durchführung energieauflösender Neutronenstreuexperimente verwendet. Sie messen Flugzeiten der Neutronen für eine bestimmte Strecke (von Probe zum Detektor) und ermitteln daraus die Energieänderungen der Neutronen, die sie durch Wechselwirkung mit der Probe erfahren haben. Der schematische Aufbau des Flugzeitspektrometers IN6 ist in Abbildung 2.2 auf Seite 8 dargestellt.

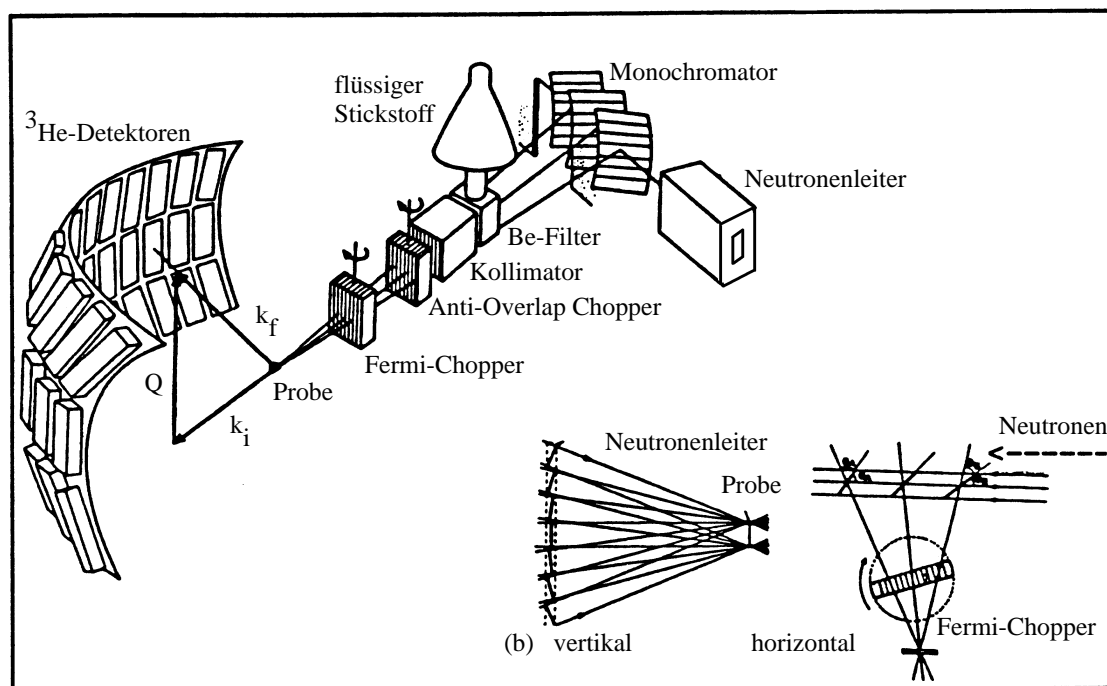


Abbildung 2.2.:
Schematische Darstellung des Flugzeitspektrometers IN6 (aus [ILL1994])

Auch an diesem Instrument werden zuerst aus dem von der kalten Quelle kommenden Neutronenstrahl Neutronen einer gewünschten Geschwindigkeit bzw. Wellenlänge selektiert. Dies geschieht durch Bragg-Streuung an Monochromator-Kristallen. Je nach Orientierung der Monochromator-Kristalle lassen sich verschiedene Energien einstellen. Die Monochromator-Kristalle sind so auf ihren Trägern angeordnet, dass sie gleichzeitig die selektierten Neutronen auf die Probe fokussieren. Die mit diesem System erzielte Energieauflösung bei einer Wellenlänge von $5,9 \text{ \AA}$ beträgt 50 meV .

Als Nächstes filtert ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Beryllium-Filter Neutronen höherer Ordnung aus dem selektierten Strahl. Die im Strahl verbliebenen Neutronen durchqueren dann einen Kollimator.

Von dort kommend, wird der Neutronenstrahl mit einem so genannten *Fermi-Chopper*, der sich direkt vor der Probe befindet, gepulst. Dieser Fermi-Chopper besteht aus einer Anordnung senkrecht stehender, rotierender Platten, die mit einem absorbierenden Material beschichtet sind. Diese Platten lassen zu verschiedenen Zeitpunkten für eine kurze Zeitdauer die jeweils von einem der drei Monochromatorkristall-Träger kommenden Neutronen passieren. Ein wahlweise zu-

schaltbarer *Anti-Overlap-Chopper* vor dem Fermi-Chopper lässt nur jeden zweiten Puls durch und vergrößert so den zeitlichen Abstand zwischen zwei Pulsen. Nach Passieren des Fermi-Choppers treffen die Neutronen auf die Probe und können dort gestreut werden.

Durch eine kreisrunde Anordnung von 337 ^3He -Detektoren um die Probe können gleichzeitig die Flugzeiten von Neutronen mit Streuwinkeln zwischen 10° und 115° detektiert werden. Die Messelektronik dieser Detektoren wird gestartet (durch den Chopper), wenn ein Neutronenpuls auf die Probe trifft. Eine Vielkanal-Zählelektronik mit konstanter Zeitkanalbreite liest die Detektoren aus. Dabei wird der Zeitnullpunkt meist so gelegt, dass die elastisch gestreuten Neutronen, in einem Zeitkanal registriert werden, der im mittleren Bereich der insgesamt 511 Zeitkanäle liegt.

Die Energieänderung, die die Neutronen aufgrund eines Streuprozesses erfahren, ergibt sich aus der Energie der einfallenden Neutronen und der Änderung der Flugzeit, die die Neutronen für die Flugstrecke zwischen Probe und Detektor benötigen.

Ein weiterer Detektor, der als Monitor bezeichnet wird, befindet sich zwischen dem Fermi-Chopper und der Probe. Dieser Detektor zählt einen Anteil der Neutronen aus dem einfallenden Strahl. Durch Normierung der gemessenen Flugzeitspektren auf die gemessene Monitorzählrate können so zeitliche Intensitätsschwankungen des einfallenden Strahls mitberücksichtigt werden.

Die interessierende Größe bei einem energieaufgelösten Neutronenstreuexperiment ist der so genannte doppeltdifferentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$. Er ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Neutron in das Raumwinkelement $\partial \Omega$ gestreut wird und dass die Energieänderung des Neutrons beim Streuprozess in dem Energieintervall zwischen $\hbar \omega$ und $\hbar(\omega + \partial \omega)$ liegt. Der doppeltdifferentielle Wirkungsquerschnitt kann mit folgender Gleichung aus der Messgröße $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \tau}$ ermittelt werden:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \tau} \cdot \frac{\partial \tau}{\partial \omega} \quad (2.6)$$

Die Messgröße $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \tau}$ ist wiederum ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Neutron mit einer Flugzeit zwischen τ und $\tau + \partial \tau$ in das Raumwinkelement $\partial \Omega$ gestreut wird.

Bei der Auswertung des Experiments passt man in der Regel eine theoretisch berechnete Streufunktion $S(Q, \omega)$ an die gemessenen Intensitäten an. Um auch die endliche Energieauflösung des Spektrometers zu berücksichtigen, faltet man die theoretische Streufunktion $S(Q, \omega)$ vor der Anpassung noch mit der gemessenen Auflösungsfunktion des Spektrometers. Diese kann durch Messung an einer rein elastisch streuenden Probe erhalten werden. Man verwendet hierzu meist Vanadium, das ein sehr starker, fast ausschließlich inkohärenter Streuer ist ($\sigma_{\text{inc}} = 5,08 \text{ barn}^1$, $\sigma_{\text{coh}} = 0,02 \text{ barn}$ [Sea1992]).

¹1barn = 10^{-28} m^2

Weitere Informationen zum Flugzeitspektrometer IN6 sind unter [ILL1994,IN6] zu finden.

2.1.3. Neutronenstreufunctionen

Zur Interpretation der Neutronenstremessungen passt man üblicherweise theoretisch berechnete Streufunktionen an die gemessenen Intensitäten an. Dieses Anpassen bezeichnet man auch als *Fitten* (siehe hierzu Anhangkapitel C ab Seite 81). Die theoretischen Streufunktionen beinhalten Modellannahmen über das streuende System. In den beiden nun folgenden Abschnitten wird ein kurzer Überblick über die Streufunktionen gegeben, die für Auswertung der in dieser Arbeit behandelten Experimente von Bedeutung sind.

Neutronenkleinwinkelstreufunctionen

Eine generelle Einführung in die Methode der Neutronenkleinwinkelstreuung (NKWS) kann in [Gla1982] und [Kos1979] gefunden werden. Die in diesem Abschnitt vorgestellte Behandlung der Kleinwinkelstreuung folgt im Wesentlichen der Argumentation von Kostorz [Kos1979].

Der bei einem Neutronenkleinwinkelstreuexperiment bestimmte differentielle Wirkungsquerschnitt pro Atom, setzt sich aus einem kohärenten $\frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{coh}}$ und einem inkohärenten $\frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{inc}}$ Anteil zusammen und kann deshalb durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{coh}} + \frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{inc}} \quad (2.7)$$

Kohärente Streuung Der kohärente differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{coh}}$ pro Atom einer Anordnung von N streuenden Atomen mit den Ortsvektoren \vec{R}_j und der kohärenten Streulänge b_j , die starr an ihrem Ort verankert sind (keine Berücksichtigung von Gitterschwingungen), ist gegeben durch (siehe [Kos1979] auf Seite 230):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{\text{coh}}(\vec{Q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N b_j e^{i\vec{Q}\vec{R}_j} \right|^2 \quad (2.8)$$

Will man, wie in dem in Kapitel 3 beschriebenen Experiment, räumliche Variationen untersuchen, die größer als atomare Abstände sind, so muß die Intensität bei kleinen Q -Werten betrachtet werden. Aufgrund der Eigenschaften der Fouriertransformation werden durch Messungen bei kleinen \vec{Q} nur solche Strukturdetails aufgelöst, die größer als $\frac{\pi}{Q_{\text{max}}}$ sind. Q_{max} ist hierbei der größte Q -Wert, bei dem die Intensität untersucht wird. Bei entsprechend kleinem Q_{max} sind

die aufgelösten Strukturdetails dann deutlich größer als die atomaren Abstände. Die diskreten Streuzentren mit ihren charakteristischen Streulängen können auch durch eine lokale Streulängendichte beschrieben werden, die wie folgt gegeben ist:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (2.9)$$

Hierbei ist \vec{r} der Ortsvektor. Mit dieser lokalen Streulängendichte $\rho(\vec{r})$ kann die Summation über die diskreten Streubeiträge der einzelnen Atome in Gleichung 2.8 auf Seite 10 als Integral über das sich im Strahl befindliche Probenvolumen V_{Probe} ausgedrückt werden. Gleichung 2.8 lässt sich dann wie folgt schreiben:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{coh}}}(\vec{Q}) = \frac{1}{N} \left| \int_{V_{\text{Probe}}} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\vec{r}} d^3r \right|^2 \quad (2.10)$$

Die Streulängendichte $\rho(\vec{r})$ kann aber auch als Summe aus der Streulängendichtefluktuations $\Delta\rho(\vec{r})$ und der mittleren Streulängendichte $\langle\rho\rangle$ dargestellt werden.

$$\rho(\vec{r}) = \Delta\rho(\vec{r}) + \langle\rho\rangle \quad (2.11)$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks für $\rho(\vec{r})$ in Gleichung 2.10 erhält man zwei Terme. Ein Integral über $\Delta\rho(\vec{r})$ und ein weiteres Integral über $\langle\rho\rangle$. Das Integral über $\langle\rho\rangle$ liefert aber nur für $Q < \frac{1}{d}$ einen Beitrag zur Intensität, wobei d der Probendurchmesser ist. In dem Q -Bereich, der für die Untersuchung von Strukturen im Nanometerbereich interessant ist, ist der Beitrag des Integrals über $\langle\rho\rangle$ jedoch vernachlässigbar. Somit gilt für die Intensität in dem interessierenden Q -Bereich:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{coh}}}(\vec{Q}) = \frac{1}{N} \left| \int_{V_{\text{Probe}}} \Delta\rho(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\vec{r}} d^3r \right|^2 \quad (2.12)$$

Gleichung 2.12 zeigt, dass die gestreute Intensität und die Struktur der Probe über eine Fouriertransformation zusammenhängen. Daraus folgt, dass mit zunehmender Ausdehnung der streuenden Strukturen, die \vec{Q} , bei denen man die charakteristischen Streuintensitäten beobachtet, kleiner werden.

Streuung an kugelförmigen Teilchen In dieser Arbeit ist der Fall von kugelförmigen streuenden Teilchen von besonderer Bedeutung. Für ein streuendes kugelförmiges Teilchen homogener Streulängendichte ρ , eingebettet in einer Matrix der mittleren Streulängendichte $\langle\rho\rangle$ ergibt sich aus Gleichung 2.12 der folgende

2. Grundlagen

kohärente differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ pro Atom:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = \frac{V_K^2 \Delta\rho^2}{N} |f_K(QR)|^2 \quad \text{mit } \Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle \quad (2.13)$$

In der obigen Gleichung ist $V_K = \frac{4\pi R^3}{3}$ das Volumen des streuenden Teilchens mit Radius R . Die Größe $\Delta\rho^2$ bezeichnet man als Kontrast und $f_K(QR)$ ist der Teilchenformfaktor einer Kugel. N ist die Anzahl der streuenden Atome.

Der Teilchenformfaktor $f_K(QR)$ eines kugelförmigen Teilchens ist gegeben durch (siehe [Gla1982] auf Seite 92):

$$f_K(QR) = \frac{3(\sin(QR) - (QR)\cos(QR))}{(QR)^3} \quad (2.14)$$

Ebenso kann mit Hilfe von Gleichung 2.12 auf Seite 11 der Teilchenformfaktor einer Kugelschale (siehe [Gla1982] auf Seite 92) mit Innenradius R und Dicke d berechnet werden. Man erhält:

$$f_{KS}(QR) = \frac{l^3 f_K(Ql) - R^3 f_K(QR)}{l^3 - R^3} \quad \text{mit } l = R + d, \quad (2.15)$$

wobei l der Außenradius der Kugelschale ist.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt einer Kugel mit Radius R und homogener Streulängendichte ρ_K , die von einer Kugelschale der Dicke d und der Streulängendichte ρ_{KS} umgeben ist, errechnet sich aus Gleichung 2.12 zu:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{K+KS}}(QR) = \frac{[V_K \Delta\rho_K f_K(QR) + V_{KS} \Delta\rho_{KS} f_{KS}(QR)]^2}{N} \quad (2.16)$$

V_K ist das Kugelvolumen und $V_{KS} = \frac{4\pi}{3}((R+d)^3 - R^3)$ ist das Volumen der Kugelschale. $\Delta\rho_K = \rho_K - \langle\rho\rangle$ und $\Delta\rho_{KS} = \rho_{KS} - \langle\rho\rangle$ sind die Streulängendichteunterschiede der Kugel und der Kugelschale zu der sie umgebenden Matrix. Anhand der Indizes sieht man sofort, dass der erste Ausdruck in der eckigen Klammer den Beitrag der Kugel repräsentiert, während der zweite Ausdruck den Beitrag durch die Kugelschale beschreibt.

2.1. Neutronenstreuung als Messmethode zur Untersuchung kondensierter Materie

Für ein System aus solchen kugelförmigen Teilchen, die eine Radiusverteilung $z(R)$ besitzen und von Kugelschalen umgeben sind, ergibt sich der kohärente differentielle Wirkungsquerschnitt pro Atom wie folgt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = N_K \int_0^\infty z(R) \frac{d\sigma}{d\Omega_{K+KS}}(QR) dR \quad \text{mit} \quad \int_0^\infty z(R) dR = 1 \quad (2.17)$$

Hierbei ist N_K die Gesamtzahl der streuenden Teilchen. Diese Gleichung gilt allerdings nur, falls Korrelationen zwischen den einzelnen Teilchen vernachlässigt werden können. Dies ist bei einem stark verdünnten System in der Regel gerechtfertigt.

Porodstreuung Der differentielle Wirkungsquerschnitt einer Verteilung von kugelförmigen Teilchen unterschiedlicher Größe kann für den Fall, dass das Produkt aus mittlerem Teilchenradius und Q deutlich größer als Eins ist, durch die nachfolgende Gleichung beschrieben werden.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = P Q^{-4} \quad P = \frac{2\pi\Delta\rho^2 V}{N} \Sigma \quad (2.18)$$

Gleichung 2.18 ist bekannt als Porod-Gesetz [Por1951, Por1952]. Das Porod-Gesetz gilt auch für nichtkugelförmige Teilchen, falls das Produkt aus Teilchengröße in jede Raumrichtung und Q deutlich größer als Eins ist. Die Größe P bezeichnet man als Porodkonstante. Sie enthält den Kontrast $\Delta\rho^2$ der streuenden Teilchen und das Volumen V , das insgesamt von ihnen eingenommen wird. Σ ist die Oberfläche der Teilchen pro Volumen.

Inkohärente Streuung Inkohärente Streuung entsteht aufgrund der statistischen Verteilung von Isotopen des Probenmaterials und der statistischen Verteilung der Spins der Probenatome. Sie zeigt keine Interferenzeffekte und ist deshalb Q -unabhängig. Der inkohärente differentielle Wirkungsquerschnitt pro Atom ist gegeben durch:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{inc}}} = \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \quad (2.19)$$

In Gleichung 2.19 ist σ_{inc} der inkohärente Wirkungsquerschnitt. Werte für den inkohärenten Wirkungsquerschnitt einzelner Atomsorten können [Sea1992] entnommen werden.

Inelastische Neutronenstreuenspektren

In dem hier beginnenden Abschnitt werden die grundlegenden Größen und Zusammenhänge zur Analyse inelastischer Neutronenstreuenspektren erläutert. Eine generelle Einführung in die Technik der energieauflösenden Neutronenstreuung befindet sich in [Sch1972], [Bee1988] und [Lov1984].

Wie bereits erwähnt, ist die interessierende Größe bei einem energieaufgelösten Neutronenstreuexperiment der doppeltdifferentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$. Er kann aus der gemessenen Streuintensität ermittelt werden und spiegelt die Eigenschaften der Probe wieder. Bei Proben aus einer Atomsorte lässt sich der doppeltdifferentielle Wirkungsquerschnitt mit folgender Gleichung beschreiben [Lov1984, Sch1972]:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{1}{4\pi} \frac{|\vec{k}_f|}{|\vec{k}_i|} \left(\sigma_{\text{coh}} \cdot S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega) + \sigma_{\text{inc}} \cdot S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) \right) \quad (2.20)$$

Auch die inelastische Streuung setzt sich somit aus einem kohärenten und einem inkohärenten Anteil zusammen. Die Größen $S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega)$ und $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ bezeichnet man als kohärente Streufunktion und inkohärente Streufunktion. Sie sind nur noch von der Struktur und der Dynamik der Probe abhängig. Sämtliche in dieser Arbeit angegebenen Werte für die kohärenten und inkohärenten Wirkungsquerschnitte σ_{coh} und σ_{inc} sind [Sea1992] entnommen worden.

Für die Auswertung der in dieser Arbeit gemessenen Spektren wurde angenommen, dass die Orientierungen der einzelnen Kristallkörner in nanokristallinem Palladium statistisch gleichverteilt sind. Dies erlaubt die Anwendung der inkohärenten Näherung, bei der die kohärente Streuung der Palladium-Atome näherungsweise mit der inkohärenten Streufunktion der Palladium-Atome beschrieben werden kann. Weiter ist der inkohärente Wirkungsquerschnitt des Wasserstoffs mit 80,27 barn [Sea1992] deutlich größer als sein kohärenter Wirkungsquerschnitt von 1,76 barn. Somit genügt es für die Auswertung der in dieser Arbeit gemessenen Spektren, allein die inkohärente Streufunktion $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ zu betrachten.

Die beiden Streufunktionen $S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega)$ und $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ lassen sich durch Fourier-

transformation der so genannten intermediären Streufunktionen $S_{\text{coh}}(\vec{Q}, t)$ und $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, t)$ berechnen:

$$S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S_{\text{coh}}(\vec{Q}, t) \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (2.21)$$

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} S_{\text{inc}}(\vec{Q}, t) \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (2.22)$$

Die intermediären Streufunktionen $S_{\text{coh}}(\vec{Q}, t)$ und $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, t)$ ergeben sich wiederum aus der Fouriertransformation der Van Hove-Korrelationsfunktion $G(\vec{r}, t)$ und der Van Hove-Selbstkorrelationsfunktion $G_s(\vec{r}, t)$ [Hov1954, Lov1984, Sch1972]:

$$S_{\text{coh}}(\vec{Q}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\vec{r}, t) \cdot e^{i\vec{Q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.23)$$

$$S_{\text{inc}}(\vec{Q}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} G_s(\vec{r}, t) \cdot e^{i\vec{Q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.24)$$

Die Größe \vec{r} in den beiden obigen Gleichungen ist der Ortsoperator. Der Ortsoperator \vec{r} kann durch den Ortsvektor ersetzt werden, falls sich das System näherungsweise klassisch verhält. Dies ist bei hohen Temperaturen T gegeben, falls $|\hbar\omega| \ll \frac{1}{2}k_B T$ und $\frac{\hbar^2 Q^2}{2M} \ll \frac{1}{2}k_B T$ gilt. M steht hier für die Masse der streuenden Teilchen und k_B ist die Boltzmann-Konstante. $G(\vec{r}, t) d^3\vec{r}$ gibt dann die Wahrscheinlichkeit an, ein beliebiges Teilchen zum Zeitpunkt t innerhalb eines Volumenelements $d^3\vec{r}$ am Ort \vec{r} anzutreffen, falls sich auch zum Zeitpunkt $t = 0$ am Ort $\vec{r} = \vec{0}$ ein Teilchen befand. $G_s(\vec{r}, t) d^3\vec{r}$ hingegen gibt die Wahrscheinlichkeit an, dasselbe Teilchen, das sich zum Zeitpunkt $t = 0$ am Ort $\vec{r} = \vec{0}$ befand, zum Zeitpunkt t innerhalb eines Volumenelements $d^3\vec{r}$ am Ort \vec{r} vorzufinden.

Informationen über die räumlichen Korrelationen der Atome in der Probe, wie z.B. die Kristallstruktur, sind in der kohärenten Streufunktion $S_{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega)$ enthalten und machen sich im Neutronenstreubild durch entsprechende Interferenzeffekte bemerkbar. Deshalb wird in Diffraktionsexperimenten oder bei der Messung von Phononendispersionsrelationen die kohärente Streufunktion untersucht.

Die inkohärente Streufunktion $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ beschreibt dagegen die Bewegung einzelner Teilchen und beinhaltet keinerlei Interferenzeffekte. Sie kann zur Beschreibung von dynamischen Prozessen wie z.B. die Diffusion von Wasserstoff in Metallen verwendet werden. Da Wasserstoff mit $\sigma_{\text{Hinc}} = 80,27$ barn [Sea1992] einen sehr großen

inkohärenten Streuquerschnitt besitzt, hat man bei Neutronenstreuexperimenten an Metall-Wasserstoff-Systemen oberhalb einer bestimmten Wasserstoffkonzentration und außerhalb von Bragg-Reflexen vorwiegend inkohärente Streuung durch Wasserstoff. Diese inkohärente Streuung kann mit der inkohärenten Streufunktion beschrieben werden.

In den beiden folgenden Abschnitten werden nun die Streufunktionen für Streuung durch Gitterschwingungen und durch Diffusion vorgestellt. Diese beiden Streufunktionen sind für das energieaufgelöste Neutronenstreuexperiment, das in Kapitel 4 ab Seite 47 beschrieben wird von besonderer Bedeutung.

Inkohärente Phononenstrefunktionen Für Streuung durch Gitterschwingungen (Phononen) ist die inkohärente intermediäre Streufunktion $S_{\text{inc,vib}}(\vec{Q}, t)$ durch folgende Gleichung gegeben [Lov1984]:

$$S_{\text{inc,vib}}(\vec{Q}, t) = \exp \left(\frac{\hbar Q^2}{2M} \int_0^\infty \frac{f(\omega)}{\omega} \left(-\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) + \frac{\cosh\left(\omega\left(it + \frac{\hbar}{2k_B T}\right)\right)}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \right) d\omega \right) \quad (2.25)$$

In der obigen Gleichung ist die Masse eines schwingenden Atoms durch M gegeben und $f(\omega)$ steht für die Zustandsdichte. \hbar ist das Plancksche Wirkungsquantum und k_B ist die Boltzmannkonstante. T bezeichnet die Temperatur. Für hohe Temperaturen mit $k_B T \gg \hbar\omega$ kann Gleichung 2.25 näherungsweise durch die nachfolgende Gleichung beschrieben werden:

$$S_{\text{inc,vib}}(Q, t) = \exp \left(-Q^2 \frac{k_B T}{M} \int_0^\infty \frac{f(\omega)}{\omega^2} (1 - \cos(\omega t)) d\omega \right) \quad (2.26)$$

Quadratische Zustandsdichte Bei einem dreidimensionalen Kristall kann die Zustandsdichte $f(\omega)$ im niedrigen Frequenzbereich näherungsweise mit dem Debye-Modell [Kit1988] beschrieben werden. Im Debye-Modell besitzt die Phononenzustandsdichte bis zu einer Abschnidefrequenz ω_D eine quadratische Frequenzabhängigkeit. Oberhalb der Abschnidefrequenz ω_D ist die Zustandsdichte gleich Null. Die Abschnidefrequenz ω_D bezeichnet man als Debye-Frequenz. Das Debye-Modell der Zustandsdichte $f(\omega)$ ist damit durch folgende Gleichung gegeben:

$$f(\omega) = \begin{cases} \frac{3}{\omega_D^3} \omega^2 & \text{für } \omega \leq \omega_D \\ 0 & \text{für } \omega > \omega_D \end{cases} \quad \text{mit } \int_0^\infty f(\omega) d\omega = 1 \quad (2.27)$$

Für diesen üblicherweise vorliegenden Fall einer quadratischen Zustandsdichte ergibt sich durch Fouriertransformation von Gleichung 2.26 und unter Anwendung

der Einphononennäherung [Lov1984] der folgende analytische Ausdruck für die inkohärente Phononenstreuungsfunktion $S_{\text{inc,vib}}(Q, \omega)$.

$$S_{\text{inc,vib}}(Q, \omega) = \begin{cases} \left(\delta(\omega) + \frac{3k_{\text{B}}TQ^2}{2M\omega_{\text{D}}^3} \right) \exp\left(-\frac{3k_{\text{B}}TQ^2}{M\omega_{\text{D}}^2}\right) & \text{für } |\omega| \leq \omega_{\text{D}} \\ 0 & \text{für } |\omega| > \omega_{\text{D}} \end{cases} \quad (2.28)$$

Lineare Zustandsdichte Für nanokristallines Palladium, das in dieser Arbeit untersucht wird, konnte in einem vorangegangenen Neutronenstreuxperiment [Stuh1998] (siehe auch 4.1.2 ab Seite 48) gezeigt werden, dass die Zustandsdichte $f(\omega)$ bei niedrigen Frequenzen eine annähernd lineare Frequenzabhängigkeit besitzt. Zur Modellierung nimmt man an, dass diese Zustandsdichte unterhalb einer Abschneidefrequenz ω_{lin} ein lineares Verhalten besitzt und oberhalb dieser gleich Null ist. Somit ergibt sich dann für die Zustandsdichte folgende Gleichung:

$$f(\omega) = \begin{cases} \frac{2}{\omega_{\text{lin}}^2} \omega & \text{für } |\omega| \leq \omega_{\text{lin}} \\ 0 & \text{für } |\omega| > \omega_{\text{lin}} \end{cases} \quad \text{mit } \int_0^{\infty} f(\omega) d\omega = 1 \quad (2.29)$$

Für die in Gleichung 2.29 gegebene Zustandsdichte ist der durch Gleichung 2.30 gegebene Debye-Waller-Faktor W [Lov1984] gleich Null.

$$W = \exp\left(-Q^2 \frac{k_{\text{B}}T}{M} \int_0^{\infty} \frac{f(\omega)}{\omega^2} d\omega\right) \quad (2.30)$$

Dies bedeutet, dass keinerlei Nullphononenprozesse mehr auftreten sondern ausschließlich Multiphononenprozesse beliebig hoher Ordnung. Eine analytische Berechnung der Phononenstreuungsfunktion $S_{\text{vib}}(Q, \omega)$ durch Anwendung der Einphononennäherung [Lov1984] ist somit im Fall einer linearen Zustandsdichte nicht mehr gerechtfertigt.

In Abschnitt 4.4 ab Seite 55 wird jedoch gezeigt werden, dass die Streufunktion $S_{\text{vib}}(Q, \omega)$ auch numerisch durch Fast-Fourier-Transformation der intermediären Phononenstreuungsfunktion $S_{\text{vib}}(Q, t)$ berechnet werden kann. Zu diesem Zweck ist es jedoch sinnvoll, die intermediäre Phononenstreuungsfunktion $S_{\text{vib}}(Q, t)$ in Gleichung 2.26 auf Seite 16 in die folgende Form zu bringen:

$$S_{\text{inc,vib}}(Q, t) = e^{-K C} (\omega_{\text{lin}} t)^{-K} e^{K \text{Ci}(\omega_{\text{lin}} t)} \quad \text{mit } K = \frac{2Q^2 k_{\text{B}} T}{M \omega_{\text{lin}}^2} \quad (2.31)$$

Hierbei ist C die Eulersche-Konstante und $\text{Ci}(\omega_{\text{lin}} t)$ ist der Integralkosinus, der wie folgt definiert ist: $\text{Ci}(\omega_{\text{lin}} t) = -\int_{\omega_{\text{lin}} t}^{\infty} \frac{\cos(y)}{y} dy$.

Inkohärente Streufunktion für langreichweitige Diffusion mit isotroper Sprunglänge In dieser Arbeit soll auch die Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Palladium untersucht werden (siehe Kapitel 4). Möglicherweise lässt sich diese Diffusion mit der in Gleichung 2.32 gegebenen inkohärenten Streufunktion für eine langreichweitige Sprungdiffusion mit isotroper Sprunglänge modellieren [Bee1988].

$$S_{\text{inc,Diff}}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega(Q)}{\omega^2 + [\Delta\omega(Q)]^2} \quad (2.32)$$

Gleichung 2.32 beschreibt eine Lorentz-Linie mit einer Q -abhängigen Linienbreite $\Delta\omega(Q)$. Für diese Linienbreite $\Delta\omega(Q)$ ergibt sich durch Mittelung über alle Richtungen des Streuvektors:

$$\Delta\omega(Q) = \nu \left(1 - \frac{\sin(Ql)}{Ql} \right) \quad \text{mit } \nu = \frac{6D}{l^2} \quad (2.33)$$

Hierbei ist ν die Sprungfrequenz, l ist die Sprunglänge und D ist der Selbstdiffusionskoeffizient. Für sehr kleine Q gilt näherungsweise: $\Delta\omega(Q) = D \cdot Q^2$.

2.2. Das Metall-Wasserstoff-System Palladium-Wasserstoff

Dieser Abschnitt stellt zwei typische Herstellungsverfahren für Metall-Wasserstoff-Systeme vor und erläutert die wichtigsten Eigenschaften des Metall-Wasserstoff-Systems Palladium-Wasserstoff.

2.2.1. Herstellung von Metall-Wasserstoff-Systemen

Dotierung von Metallen aus der Wasserstoff-Gasphase

Schon 1866 entdeckte Thomas Graham, dass Palladium größere Mengen an Wasserstoff lösen kann [Wick1978, Gra1866]. Im Laufe der Zeit wurde Palladium-Wasserstoff zu einem der bestuntersuchten Metall-Wasserstoff-Systeme. Dies liegt unter anderem daran, dass das Edelmetall Palladium nur schwer oxidiert und so eine gute Oberflächendurchlässigkeit für die Wasserstoff-Atome besitzt. Des weiteren ist die Diffusion des Wasserstoffs im Palladium bei Raumtemperatur bereits so schnell, dass Palladium schon bei Raumtemperatur mit Wasserstoff dotiert werden kann. Um die Wasserstoff-Diffusion und somit die Aufnahme rate zu erhöhen, werden die Metallproben bei der Dotierung üblicherweise auf mehrere 100 C erhitzt. Allerdings sinkt die bei gegebenem Druck erreichbare Wasserstoff-Konzentration mit steigender Temperatur. Palladium ist somit ein exothermer Löser. Wegen der

hier genannten Eigenschaften des Palladiums ist eine Dotierung von Palladium mit Wasserstoff aus der Gasphase in einem Labor leicht durchführbar.

Auch für diese Arbeit ist die Dotierbarkeit des Palladiums bei Raumtemperatur von hoher Bedeutung. Denn bei den hier untersuchten nanokristallinen Palladium-Proben mußte auf ein Erhitzen der Proben verzichtet werden, da sonst deren Nanokristallinität zerstört worden wäre.

Bei der Herstellung eines Metall-Wasserstoff-Systems durch Dotierung aus der Wasserstoff-Gasphase lässt man eine bestimmte Menge Wasserstoff-Gas in ein bekanntes Volumen strömen, in dessen Inneren sich eine bekannte Menge des Metalls befindet, das man dotieren will. Aufgrund der Expansion des Gases und der Wasserstoff-Aufnahme durch das Metall beobachtet man einen Druckabfall. Unter Verwendung des Idealen-Gas-Gesetzes kann dann aus dem Druckabfall auf die vom Metall aufgenommene Wasserstoff-Menge geschlossen werden und somit auch die Wasserstoff-Konzentration im Metall ermittelt werden. In dieser Arbeit wird auch das Atomzahlverhältnis $c = \frac{\text{Zahl der H-Atome}}{\text{Zahl der Pd-Atome}}$ als „Konzentration“ bezeichnet.

Bei der Dotierung aus der Wasserstoff-Gasphase wird der molekulare Wasserstoff an der Metalloberfläche adsorbiert und dissoziiert während des Lösungsvorgangs. Dass dies so ist, zeigt sich darin, dass sich bei niedrigen Wasserstoff-Konzentrationen die Konzentration proportional zur Wurzel aus dem Wasserstoff-Partialdruck verhält. Diesen Sachverhalt kennt man als Sievertssches Gesetz [Sie1914, Sie1941].

Elektrolytische Wasserstoff-Dotierung

Eine alternative Methode zur Dotierung eines Metalls mit Wasserstoff besteht darin, das Metall als Kathode in einem Wasserstoff-haltigen Elektrolyten (wie z.B. stark verdünnte Schwefelsäurelösung) zu verwenden. Falls der gesamte dabei entstehende Wasserstoff von der Probe aufgenommen wird, ist die Ladungsmenge ein Maß für die aufgenommene Wasserstoff-Menge. Um die Durchlässigkeit der Probenoberfläche für Wasserstoff zu erhöhen, kann man sie mit einer dünnen Schicht aus Palladium überziehen. Hierbei macht man sich wieder zunutze, dass Palladium bereits bei Raumtemperatur Wasserstoff absorbiert und als Edelmetall nur schlecht oxidiert, wodurch es für den Wasserstoff durchlässig bleibt.

2.2.2. Wesentliche Eigenschaften von Palladium-Wasserstoff

Im Palladium besetzt der Wasserstoff Zwischengitterplätze, zwischen denen er bei Raumtemperatur ungefähr $3,5 \cdot 10^8$ Sprünge pro Sekunde ausführt [Voel1978]. Da der Wasserstoff nur eine sehr geringe Masse besitzt, vollführt er auch noch bei tiefen Temperaturen Sprünge. Dies ermöglicht die Anwendung unterschiedlicher Techniken für Diffusionsexperimente über einen großen Temperaturbereich und macht

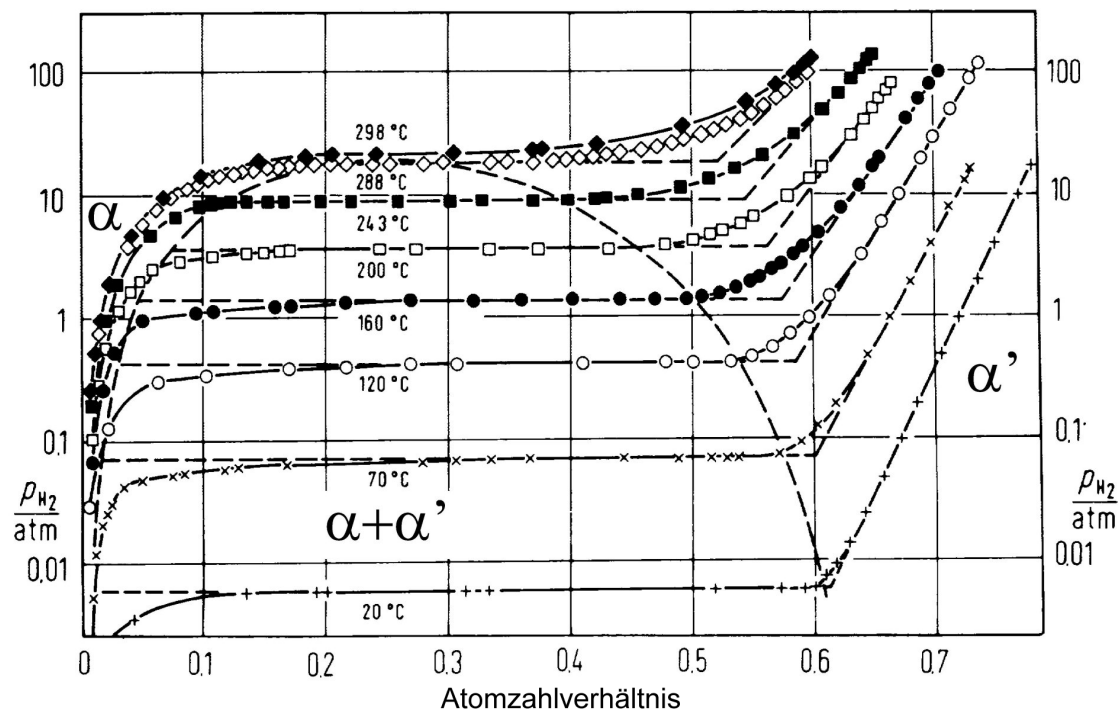


Abbildung 2.3.:
Löslichkeitsisothermen und Phasengrenze (gestrichelte Linie) von Wasserstoff in Palladium (aus [Wick1978])

Palladium-Wasserstoff zu einem interessanten Modellsystem für die Untersuchung von Diffusions- und Transportphänomenen.

Der auf den Zwischengitterplätzen sitzende Wasserstoff weitet das Wirtsgitter auf [Pei1978a]. In Abhängigkeit vom Wasserstoff-Gehalt ändern sich auch der elektrische Widerstand und die magnetische Suszeptibilität [Swi1978].

Die Wasserstoff-Menge, die von Palladium bei einer bestimmten Temperatur absorbiert wird, ist abhängig vom umgebenden Wasserstoff-Partialdruck. Abbildung 2.3 zeigt Löslichkeitsisothermen von Palladium. Als Löslichkeitsisothermen bezeichnet man Darstellungen der Kurven, die die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks vom Atomzahlverhältnis bei einer bestimmten Temperatur wiedergeben.

Die Daten in Abbildung 2.3 zeigen unterhalb einer Temperatur von etwa 290° C zwei Phasen, die sich lediglich durch ihre Dichte unterscheiden. Bei niedrigen Atomzahlverhältnissen findet man die so genannte α -Phase. Bei hohen Atomzahlverhältnissen existiert eine weitere Phase, die als α' -Phase oder β -Phase bezeichnet wird. Beide Phasen sind durch ein Zwei-Phasen-Gebiet voneinander getrennt, innerhalb dessen beide Phasen koexistieren.

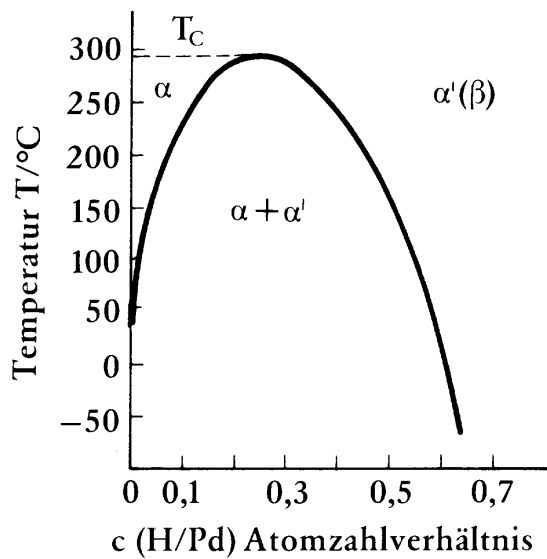


Abbildung 2.4.:
Phasendiagramm von Wasserstoff in Palladium (Aus [Pei1978b])

Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.4 nochmal deutlicher dargestellt. Die Ursache für das Auftreten der beiden Phasen ist neben anderen Effekten im Wesentlichen die langreichweitige Wechselwirkung zwischen den Wasserstoff-Atomen [Ale1972, Wag1978].

Nicht nur bei Palladium sondern auch bei anderen Metallen ändern sich durch eine Dotierung mit Wasserstoff deren physikalische Eigenschaften. Daraus ergeben sich viele interessante technische Anwendungsmöglichkeiten. So kann dies gezielt für die Herstellung neuer Materialien mit speziellen magnetischen oder elektrischen Eigenschaften (wie z.B. schaltbare Spiegel [Hui1996]) genutzt werden. Metalle, die sich nur schwer pulverisieren lassen, können mit Hilfe der bei hohen Wasserstoff-

Konzentrationen auftretenden Versprödung durch Wasserstoff-Ausscheidungen pulverisiert werden [Wip1999]. Diese Versprödung kann allerdings auch unerwünscht sein und zu technischen Problemen führen [Veh1997]. Mit Metall-Wasserstoff-Systemen als Elektrodenmaterial in Batterien [San1992] oder als Wasserstoff-Speicher für Brennstoffzellen getriebenen Fahrzeuge kann Wasserstoff möglicherweise als sekundärer Energieträger nutzbar gemacht werden. Die Entdeckung, dass NaAlH_4 , welches zu katalytischen Zwecken noch mit Titan legiert ist, einen besonders hohen Gewichtsanteil an Wasserstoff aufnehmen [Bogd1997] kann, gab diesem Forschungsgebiet neuen Auftrieb.

2.3. Nanokristalline Materialien

Die folgenden Abschnitte beschreiben die wesentlichen Eigenschaften und die Herstellung nanokristalliner Materialien.

2.3.1. Eigenschaften nanokristalliner Materialien

Nanokristalline Materialien [Glei2000, Sie1997] unterscheiden sich von grob-polykristallinen Materialien nicht durch ihre chemische Zusammensetzung sondern

durch ihre Mikrostruktur. Die Größe der Körner im Inneren von nanokristallinen Materialien ist deutlich kleiner als dies bei grob-polykristallinen Materialien der Fall ist. So liegen die Korndurchmesser grob-polykristalliner Materialien meist zwischen wenigen Mikrometern und Millimetern. Nanokristalline Materialien hingegen besitzen Korndurchmesser in einem Bereich von nur etwa 2 bis 50 nm. Als Folge der deutlich verkleinerten Korndurchmesser ist in nanokristallinen Materialien der Anteil der Atome, die sich in oder nahe der ungeordneten Umgebung von Korngrenzen befinden, deutlich höher als bei grob-polykristallinen Materialien [Glei1991a, Schae1988]. Innerhalb der Korngrenzen ist die atomare Dichte und die Koordination der Atome, d.h. die Anzahl nächster Nachbaratome, lokal verändert. Abbildung 2.5 zeigt einen schematischen Schnitt durch ein nanokristallines Material.

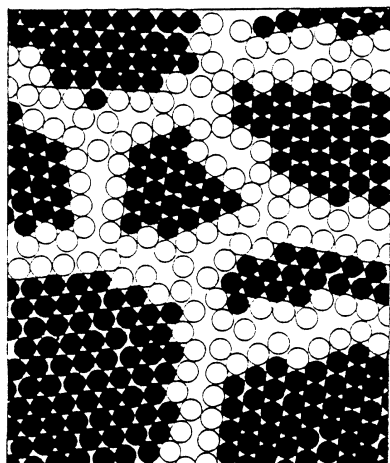


Abbildung 2.5.:
Schematische Darstellung (Kugelmodell) eines Schnitts durch ein nanokristallines Material. Die vollen Kreise stehen für Atome im Inneren von Körnern. Die offenen Kreise stellen Atome innerhalb der Korngrenzen dar. (Aus [Glei1991b])

Der vergrößerte Anteil an Atomen innerhalb von Korngrenzen führt wiederum dazu, dass sich auch viele physikalische Eigenschaften nanokristalliner Materialien deutlich von denen grob-polykristalliner Materialien unterscheiden. So ist die Zustandsdichte nanokristalliner Materialien im Vergleich zu der von grob-polykristallinen Materialien im Bereich niedriger Frequenzen erhöht (siehe hierzu auch Kapitel 4). Das Löslichkeits- und Diffusionsverhalten von Wasserstoff in nanokristallinen Metallen unterscheidet sich ebenfalls von dem in grob-polykristallinen Metallen [Muet1987, Stuh1992]. Nanokristalline Keramiken sind härter und bruchfester als herkömmliche Keramiken. Sie besitzen aber trotzdem eine bessere Verformbarkeit. Auch bei Metallen ist die Härte der nanokristallinen Variante gegenüber der des herkömmlichen Metalls erhöht.

All diese veränderten Eigenschaften offerieren eine Vielzahl neuer technischer Anwendungen. So können aufgrund der größeren Härte und Verformbarkeit von nanokristallinen Keramiken in Zukunft möglicherweise einzelne Motorbauteile aus Metall durch solche aus nanokristallinen Keramiken ersetzt werden. Das deutlich vergrößerte Verhältnis von inneren Oberflächen zu Volumen in nanokristallinen

Materialien macht sie auch als Katalysatormaterial interessant.

Die Nanokristallinität ist somit in vielerlei Hinsicht ein interessantes Forschungsobjekt.

2.3.2. Herstellung nanokristalliner Materialien

Die drei bekanntesten Verfahren zur Herstellung nanokristalliner Materialien sind:

- Edelgaskondensation
- Mechanisches Mahlen
- Gepulste Elektrodeposition

Sie werden in den nachfolgenden Abschnitten kurz vorgestellt.

Edelgaskondensation

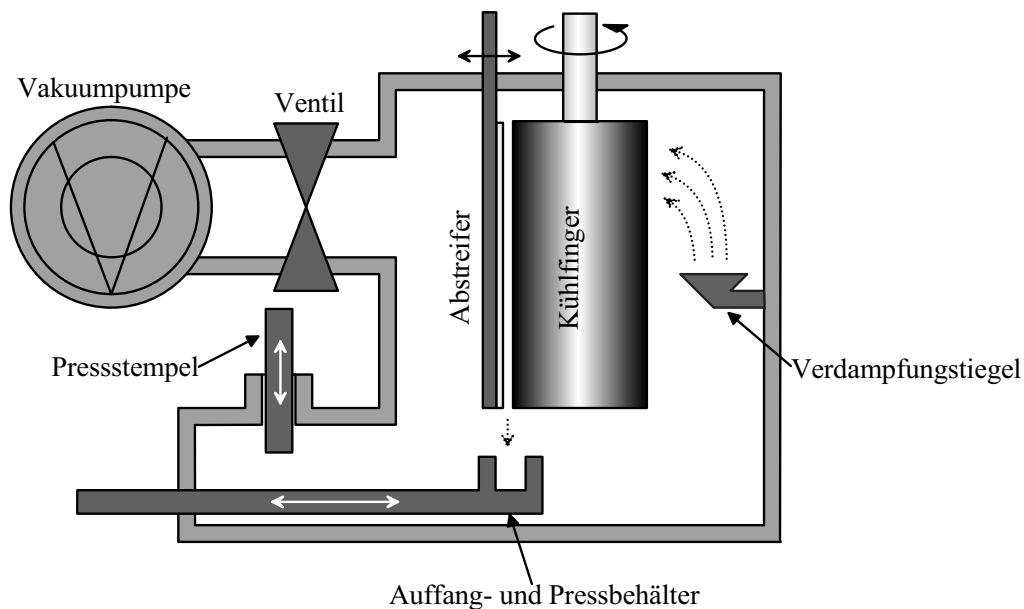


Abbildung 2.6.:
Schematische Darstellung einer Apparatur zur Herstellung nanokristalliner Materialien mittels Edelgaskondensation

Abbildung 2.6 zeigt die schematische Darstellung einer Apparatur zur Herstellung nanokristalliner Materialien mittels Edelgaskondensation. Auch die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden mittels Edelgaskondensation hergestellt. Bei dieser Methode [Gran1976,Birr1988] verdampft man das Probenmaterial aus einem Wolframschmelztiegel, der sich innerhalb einer mit nur wenigen mbar Helium gefüllten Vakuumapparatur befindet. Das verdampfende Probenmaterial schlägt sich in Form

kleiner Kristalle auf der kalten Oberfläche einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Walze nieder, die sich ebenfalls im Inneren der Vakuumapparatur befindet. Mittels eines Abstreifers werden dann die nur wenige Nanometer großen Kristalle von der Walze geschabt. Sie fallen von dort in einen Auffangbehälter, wo sie gesammelt werden. Nach Beendigung dieses Vorgangs wird die Heliumatmosphäre wieder abgepumpt. Der so durch Abpumpen erreichte Enddruck zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Proben lag bei $2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Schließlich wird das im Auffangbehälter gesammelte Material zu einer ebenfalls in der Vakuumapparatur integrierten Presse transportiert. Dort wird es dann zu kleinen Plättchen gepresst. Zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Probenplättchen wurde ein Pressdruck von etwa 0,7 GPa angewandt.

Mechanisches Mahlen

Bei diesem Verfahren [Koch1993, Pol1986] wird das grob-polykristalline Ausgangsmaterial (meist Pulver) über mehrere Stunden hinweg von Mahlkugeln in einem Mahlbehälter bearbeitet. Der hierzu verwendete Mahlbehälter besteht sehr oft aus gehärtetem Stahl oder Wolframcarbid. Während des Mahlvorgangs wird eine hohe Dichte von Grenzflächen, Versetzungen und Fehlstellen in die Probe induziert. Je nach Probenmaterial und Menge der so zugeführten Energie entstehen auf diese Weise nanokristalline oder teilweise amorphe Strukturen.

Gepulste Elektrodeposition

Um nanokristalline Metalle mittels gepulster Elektrodeposition [Hug1986] herzustellen, stellt man eine elektrolytische Lösung eines Salzes des Metalls her, aus dem die Probe bestehen soll (z.B. PdCl_2). Durch Anlegen zeitlich rechteckförmiger Strompulse an zwei sich in der Lösung befindliche Elektroden, kommt es an der Kathode zu nanokristallinen Abscheidungen des Metalls. Dabei kann die Korngröße und die Dichte der nanokristallinen Palladium-Abscheidungen durch Variation der Stromstärke, der Dauer der Strompulse, Zusammensetzung der elektrolytischen Lösung und noch anderer Parameter beeinflusst werden [Nat1996a].

3. Mikrostrukturuntersuchung von nanokristallinem Palladium mittels kontrastvariiertes Neutronenkleinwinkelstreuung

Dieses Kapitel erläutert ein kontrastvariiertes Neutronenkleinwinkelstreuexperiment zur Mikrostrukturuntersuchung von nanokristallinem Palladium. Unter Mikrostruktur sind hierbei Körner, Korngrenzen und Hohlräume zu verstehen. Durch aufeinander folgende Dotierungen der Proben mit Wasserstoff und Deuterium konnten bei den einzelnen Messungen die Kontraste innerhalb der Proben gezielt verändert werden. Dadurch ließ sich der Informationsgehalt des Experiments deutlich erhöhen.

3.1. Einführung und Motivation

Der mit Neutronenkleinwinkelstreuung (NKWS, siehe Seite 6) zugängliche Q -Bereich liegt typischerweise zwischen 10^{-3} \AA^{-1} und 1 \AA^{-1} . Mit diesem Q -Bereich ist die Neutronenkleinwinkelstreuung ein besonders geeignetes Instrument zur Mikrostrukturuntersuchung nanokristalliner Materialien (siehe Abschnitt 2.3 ab Seite 21). Deshalb wurden auch schon in der Vergangenheit etliche Neutronenkleinwinkelstreuexperimente [Jor1989, San1993, Wag1991] an nanokristallinen Materialien durchgeführt.

Der Informationsgehalt von Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten kann mittels Kontrastvariation beträchtlich erhöht werden. Aus diesem Grund wurden auch bereits schon Neutronenkleinwinkelstreuexperimente [Jan1997a] mit einer bis dahin verbreiteten Methode der Kontrastvariation durchgeführt. Bei dieser Methode wurden die offenen Hohlräume der nanokristallinen Probe durch Eintauchen in eine Kontrastflüssigkeit gefüllt. Die Streulängendichte der Kontrastflüssigkeit war dabei so abgestimmt, dass sie mit der Streulängendichte des Materials übereinstimmte,

das die offenen Hohlräume umgab. Auf diese Weise konnte der Intensitätsbeitrag durch offene Hohlräume eliminiert werden.

Mit dieser Methode der Kontrastvariation erhält man zwar zusätzliche Informationen über die offenen Hohlräume in nanokristallinen Materialien, doch Informationen über die Mikrostruktur des Materials können so nicht erhalten werden. Hierzu müsste eine Kontrastvariation innerhalb der zu untersuchenden Mikrostruktur vorgenommen werden.

Dies kann durch eine Dotierung der Proben mit Wasserstoff oder Deuterium erreicht werden. Wie in Abschnitt 2.2.1 ab Seite 18 bereits zu lesen war, lässt sich Palladium sehr leicht mit Wasserstoff dotieren.

Wasserstoff besitzt eine negative kohärente Streulänge von $-3,74$ fm [Sea1992]. Die kohärente Streulänge der meisten anderen Elemente ist jedoch positiv. Auch Deuterium, ein Isotop des Wasserstoffs, besitzt eine positive Streulänge von $6,67$ fm [Sea1992]. Dieser Unterschied im Vorzeichen der kohärenten Streulängen von Wasserstoff und Deuterium findet bei der in dieser Arbeit verwendeten Methode der Kontrastvariation durch Dotierung Anwendung. Aus vorangegangenen Experimenten [Stuh1995, Muet1987] konnte geschlossen werden, dass sich Wasserstoff und Deuterium bei nanokristallinem Palladium bevorzugt in den Korngrenzen anlagert. Somit kann durch eine Dotierung mit Wasserstoff oder Deuterium die Streulängendichte in den Korngrenzen verändert werden. Dadurch würde auch der Kontrast $\Delta\rho^2$ und der differentielle Wirkungsquerschnitt der Korngrenzen geändert werden. Dieser Sachverhalt ist in dem hier beschriebenen Experiment gezielt zur Strukturbestimmung genutzt worden.

So konnten mit den hier durchgeführten Messungen Informationen über die Mikrostruktur von nanokristallinem Palladium erhalten werden, die mit der bisher angewandten Methode der Kontrastvariation nicht zugänglich waren.

3.2. Experiment

Dieser Abschnitt erläutert die experimentellen Details der Proben und der Neutronenstreuemessungen.

3.2.1. Probeneigenschaften

Untersucht wurden in dem hier beschriebenen Experiment zwei nanokristalline Palladium-Proben (im weiteren Text als „Probe 1“ und „Probe 2“ bezeichnet), die durch Edalgaskondensation (siehe Abschnitt 2.3.2 auf Seite 23) mit der Anlage am Institut für Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Prof. Hahn hergestellt wurden. Die Reinheit des Ausgangsmaterials lag laut Angaben des Herstellers Heraeus GmbH in Hanau bei 99,95%. Die Proben bestanden aus kreisrunden Plättchen mit einem Durchmesser von ungefähr 9,6 mm und einer Dicke von etwa 0,5 mm.

Probe 1 hatte eine Masse von 0,32 g und eine Dichte von $8,66 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Die Masse von Probe 2 betrug 0,37 g und ihre Dichte lag bei $9,18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Die Dichten der Proben ergaben sich aus der Masse und dem Volumen der Proben, wobei Letzteres mit einer Schieblehre bestimmt wurde.

Somit sind die Dichten beider Proben deutlich geringer als die Dichte von grob-polykristallinem Palladium, die bei $12,02 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ liegt.

Röntgendiffraktometrische Korngrößenbestimmung

Zur Bestimmung des mittleren Kornradius wurden die Proben geröntgt. Der mittlere Kornradius R der nanokristallinen Proben konnte dann aus der vollen Halbwertsbreite der $\{111\}$ -Bragg-Reflexe mit der in Gleichung 3.1 angegebenen Scherrerformel [Scher1918] bestimmt werden.

$$B = \frac{K \lambda}{2 R \cos \Theta} \frac{180}{\pi} \quad (3.1)$$

In der obigen Formel ist K die Scherrerkonstante. Für kugelförmige Körner besitzt sie den Wert 1,152. 2Θ ist der Streuwinkel, unter dem der Bragg-Reflex beobachtet wird. B ist die bezüglich der Instrumentenauflösung korrigierte volle Halbwertsbreite (FWHM, Full Width at Half Maximum) eines Bragg-Reflexes. Da die Bragg-Reflexe mit Gauss-Kurven beschrieben werden konnten, gilt für B : $B^2 = B_M^2 - B_S^2$. B_M ist hierbei die an der Probe gemessene volle Halbwertsbreite und B_S ist das Auflösungsvermögen des Diffraktometers. Das verwendete Siemens D2000 Diffraktometer am Institut für Materialwissenschaft der TU Darmstadt besaß ein Auflösungsvermögen B_S von 0,1. Die Wellenlänge λ der benutzten Cu- K_α -Strahlung betrug $1,54 \text{ \AA}$.

Der mit Gleichung 3.1 auf Seite 27 berechnete Wert für den mittleren Kornradius von Probe 1 liegt bei 8 nm. Für Probe 2 erhält man so einen mittleren Kornradius von 9 nm.

Diese Methode der Korngrößenbestimmung ist allerdings mit einem recht großen Fehler behaftet und kann genau genommen nur als eine Abschätzung des mittleren Kornradius betrachtet werden. Dies hat zwei Gründe:

- Zum einen besitzen die Körner in nanokristallinen Materialien eine Kornradiusverteilung und sind somit unterschiedlich groß. Da die gesamte Intensität unter einem Bragg-Reflex aber proportional zum Volumen der Körner ist, werden größere Körner bei diesem Verfahren stärker gewichtet. Dies hat zur Folge, dass der Wert für den mittleren Kornradius zu groß eingeschätzt wird.
- Andererseits muss bei der Bestimmung der vollen Halbwertsbreite auch mitberücksichtigt werden, dass Spannungen und Verformungen in den Körnern ebenfalls zu einer erheblichen Verbreiterung der Bragg-Reflexe führen. Bleibt diese Tatsache bei der Auswertung unberücksichtigt, so wird der mittlere Kornradius unterschätzt. Bedingt durch das Herstellungsverfahren sind aber solche Spannungen und Verformungen besonders in nanokristallinen Materialien vermehrt vorhanden.

Untersuchung der Probenreinheit mittels Röntgenfluoreszenz in einem Rasterelektronenmikroskop

Um die in dieser Arbeit verwendeten Proben auf Verunreinigungen zu überprüfen, wurde eines der untersuchten Plättchen mittels Röntgenfluoreszenz in einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Mit diesem Verfahren, das Elemente mit einer Ordnungszahl größer als neun nachweisen kann, wurden jedoch keinerlei Verunreinigungen entdeckt.

3.2.2. Probenbehälter

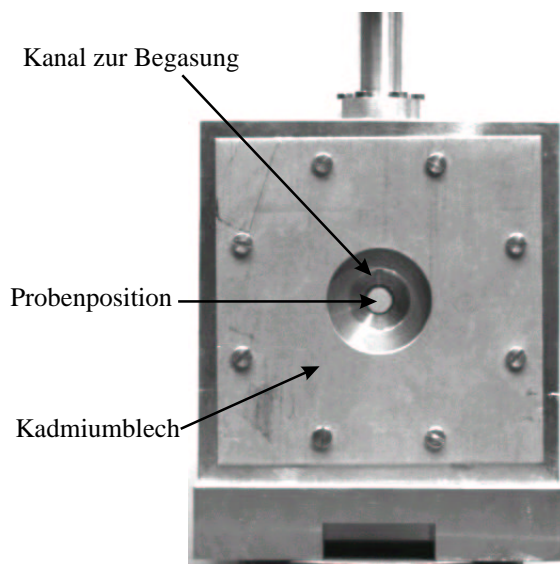


Abbildung 3.1.:

Fotografie der Rückseite eines Probenbehälters, der für die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente dieser Arbeit verwendet wurde.

Der Durchmesser der Blendenöffnung auf der Vorderseite des Probenbehälters betrug 7,5 mm. Während die Blendenöffnung auf der Rückseite des Probenbehälters einen Durchmesser von ca. 29 mm besaß. (Abbildung 3.1 zeigt die Fotografie der Rückseite eines solchen Probenbehälters.)

Für die Dotierung und die Neutronenstreuexperimente wurde jede Probe in speziell konstruierte Probenbehälter aus Aluminium eingebaut. Diese Probenbehälter hatten auf gegenüberliegenden Seiten kreisrunde Saphirkristallfenster, durch die die Neutronen zur Probe gelangen konnten und den Probenbehälter auch wieder verlassen konnten. Für die Dotierung der Proben besaßen die Probenbehälter einen kleinen Kanal von 2 mm Durchmesser, durch den die Proben begast oder abgepumpt werden konnten. Mittels an den Probenbehältern angebrachter Ventile ließ sich dieser Kanal öffnen und schließen. Blenden aus 1 mm dickem Kadmium, die an der Vorderseite (dem einfallenden Neutronenstrahl zugewandte Seite) und der Rückseite des Probenbehälters angeschraubt waren, dienten dazu, den Streubeitrag des Probenbehälters zu minimieren. Der Durch-

3.2.3. Probendotierung

Um die Dotierung der Proben zwischen den einzelnen Neutronenstreuemessungen zu ändern, wurden die Probenbehälter an eine portable Vakuumapparatur angeschlossen. Mit dieser Apparatur konnten die Proben dann einer Wasserstoff- oder Deuterium-Gasatmosphäre ausgesetzt werden oder aber auch abgepumpt werden. An Probe 1 wurde zuerst im Deuterium-dotierten Zustand eine Neutronenstreuung durchgeführt, dann im undotierten Zustand und schließlich im Wasserstoff-dotierten Zustand. Probe 2 hingegen wurde zuerst im Wasserstoff-dotierten Zustand, dann im undotierten Zustand und schließlich noch im Deuterium-dotierten Zustand bei drei unterschiedlichen Konzentrationen mittels Neutronenstreuung untersucht.

Tabelle 3.1.:

Gasvolumetrisch bestimmte Wasserstoff- und Deuterium-Konzentrationen c_{gv} und Wasserstoff- und Deuterium-Konzentrationen c , die durch Fitten der Neutronenstreudaten bestimmt wurden. c_{K} und c_{KG} sind die lokalen Konzentrationen in den Körnern und Korngrenzen, die ebenfalls durch Fitten ermittelt wurden. Sämtliche Konzentrationswerte dieser Tabelle sind in at% angegeben.

Dotierung	Konzentrationen (in at%)	Probe	
		1	2
Wasserstoff-Dotierung	c_{gv}	3,2	3,5
	c	3,2	2,9
	c_{K}	$3 \cdot 10^{-3}$	2
	c_{KG}	28	38
Deuterium-Dotierung	c_{gv}	3,5	1,4
	c_{gv}		10,0
	c_{gv}		39,3
	c	3,3	1,7
	c_{K}	$7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
	c_{KG}	29	71

Die bei diesen Dotierungen gasvolumetrisch bestimmten (siehe Abschnitt 2.2.1 ab Seite 18) Konzentrationen c_{gv} können Tabelle 3.1 entnommen werden. Diese Tabelle enthält auch Konzentrationswerte, die sich durch Fitten der theoretischen Streufunktion an die Neutronenstreudaten ergaben (siehe Abschnitt 3.4.1 ab Seite 35).

3.2.4. Neutronenstreuemessungen

Die Neutronenstreuemessungen für das hier beschriebene Experiment (ILL-Experimentnr.: 7-02-16, September 1996) wurden mit dem Instrument D22 (siehe [ILL1994] und Abschnitt 2.1.2 ab Seite 6) am ILL in Grenoble bei Raumtemperatur in einem Q -Bereich zwischen 10^{-3} \AA^{-1} und $0,4 \text{ \AA}^{-1}$ durchgeführt. Dieser große Q -Bereich wurde durch Messungen bei drei verschiedenen Proben-Detektor-Abständen (1,4 m, 8 m, 18m) mit passenden Kollimationen (*virtuelle Quelle-zur-Probe-Abstände*: 5,6 m, 14,4 m, 17,6 m) erreicht. Die Wellenlänge der zur Messung verwendeten Neutronen betrug 10 \AA .

Zur Dotierung an der mobilen Vakuumapparatur mussten die Probenbehälter zwischen den einzelnen Neutronenstreuemessungen aus ihrer Halterung am D22 entfernt werden und danach dort wieder eingebaut werden. Dieser Vorgang hätte dazu

führen können, dass sich die Proben nach dem Aus- und Einbau nicht mehr auf der selben Position befinden, die sie bei der direkt vorangegangenen Neutronenstreuungsmessung hatten. Dadurch hätte die Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen beeinträchtigt sein können. Um den möglichen Einfluss dieser Umpositionierungen auf die gemessene Intensität zu untersuchen, wurden in jedem Dotierungszustand einer Probe jeweils zwei Messungen durchgeführt. Zwischen diesen beiden Messungen wurde der Probenbehälter aus der Halterung am D22 entfernt und danach wieder eingebaut. Es zeigte sich, dass das Entfernen und Wiedereinbauen des Probenbehälters zu keinen merklichen Intensitätsänderungen führt. Folglich konnte die für die weitere Auswertung der Daten erforderliche Vergleichbarkeit der Messungen als gewährleistet angenommen werden.

3.3. Experimentelle Ergebnisse

Die beiden folgenden Abschnitte stellen die Ergebnisse der Neutronenstreuungsmessungen vor und beschreiben in welcher Weise die Rohdaten zur Bestimmung der differentiellen Wirkungsquerschnitte aufbereitet wurden.

3.3.1. Ergebnisse der Neutronenstreuungsmessungen

Die oberen Diagramme in Abbildung 3.2 auf Seite 32 (Probe 1) und Abbildung 3.3 auf Seite 33 (Probe 2) zeigen die experimentell bestimmten differentiellen Wirkungsquerschnitte $\frac{d\sigma}{d\Omega}_0$ der undotierten Proben. Sie sind als Funktion von Q in einer doppeltlogarithmischen Darstellung aufgetragen.

Die Daten der dotierten Proben sind in den unteren Diagrammen der Abbildungen 3.2 und 3.3 gegeben. Zur Darstellung dieser Daten wurde die relative Änderung $\frac{\frac{d\sigma}{d\Omega}_d - \frac{d\sigma}{d\Omega}_0}{\frac{d\sigma}{d\Omega}_0}$ des differentiellen Wirkungsquerschnitts durch Dotierung gewählt, wobei $\frac{d\sigma}{d\Omega}_d$ der differentielle Wirkungsquerschnitt der jeweils betrachteten dotierten Probe ist. Der Grund für diese Form der Darstellung liegt darin, dass die Änderung des differentiellen Wirkungsquerschnitts aufgrund der Dotierungen nur wenige Prozent beträgt. Würde man die Messdaten der dotierten Proben in der gleichen Art und Weise wie die Daten der undotierten Proben darstellen, so wäre der Unterschied zu den Messungen an den undotierten Proben kaum sichtbar.

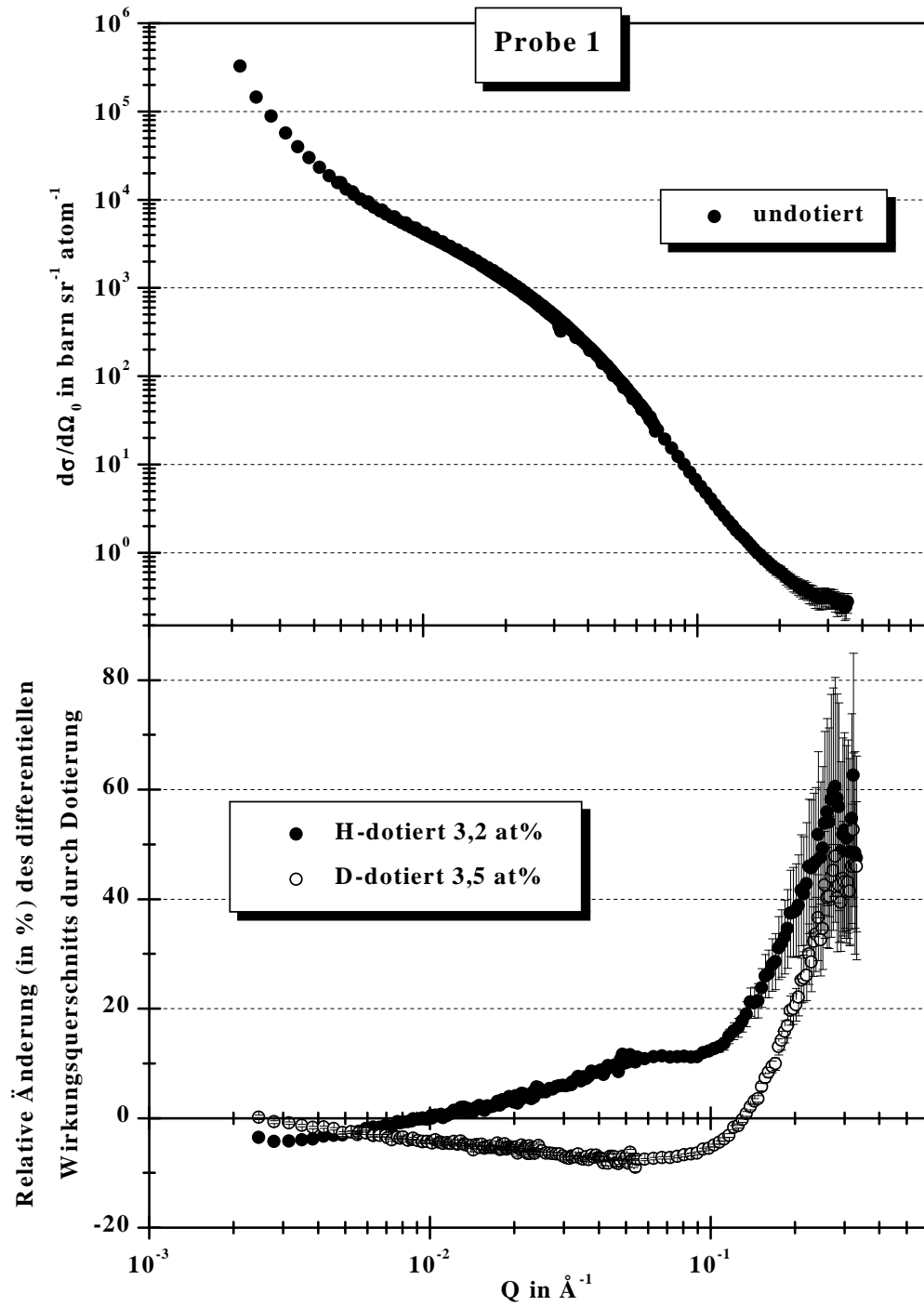


Abbildung 3.2.:

Differentieller Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega_0}$ der undotierten Probe 1 (oberes Diagramm) und relative Änderung (in %) des differentiellen Wirkungsquerschnitts durch Dotierung (unteres Diagramm).

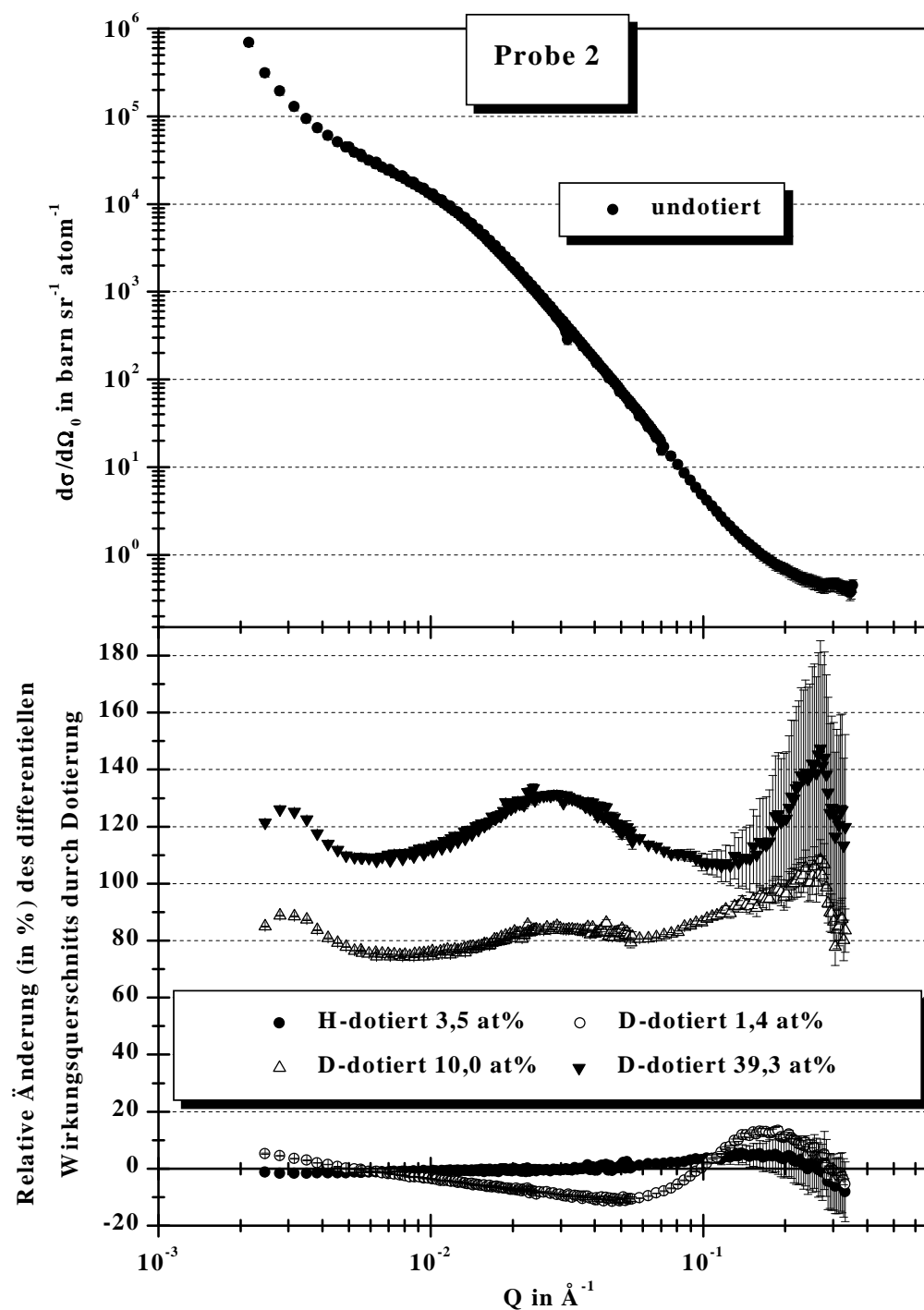


Abbildung 3.3.:

Differentieller Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega_0}$ der undotierten Probe 2 (oberes Diagramm) und relative Änderung (in %) des differentiellen Wirkungsquerschnitts durch Dotierung (unteres Diagramm)

3.3.2. Datenaufbereitung

Eine erste Aufbereitung der gemessenen Rohdaten erfolgte mit den am ILL vorhandenen Auswerteprogrammen [Gho1989, ILL2000]. Dabei wurden zuerst Detektorzellen mit unphysikalischen Zählraten am Detektorrand und am Rand des Primärstrahlfängers für die weitere Auswertung ausgeblendet (Programm RMASK). Da die gestreute Intensität vollkommen radialsymmetrisch zum Primärstrahl war, wurde in einem weiteren Schritt eine radiale Mittelung der Messdaten durchgeführt (Programm RNILS). Von den so erhaltenen Werten wurde dann die vom Leerbehälter gestreute Intensität unter Berücksichtigung der gemessenen Transmission subtrahiert. Weiter wurde ein konstanter Q -unabhängiger Untergrund abgezogen, der die theoretisch zu erwartende inkohärente Streuung berücksichtigt. Durch Eichung mit den Messdaten einer Neutronenstreuung an einer Wasserküvette konnten schließlich die Absolutwerte der differentiellen Wirkungsquerschnitte für die beiden Proben in unterschiedlichen Dotierungszuständen ermittelt werden.

Ausdehnung des Probenvolumens durch Dotierung

Die Dotierung von grob-polykristallinem Palladium mit Wasserstoff und Deuterium verursacht eine Ausdehnung des Gitterparameters von $\frac{\Delta a}{a} = 0,0006$ pro at% (siehe [Pei1978a]). Dies wiederum führt auch zu einer Vergrößerung des Probenvolumens. Die Blenden aus Kadmiumblech (siehe auch Abschnitt 3.2.2 auf Seite 29) an der Vorderseite der Probenbehälter, besaßen einen Öffnungsdurchmesser von 7,5 mm, der somit kleiner als der Probendurchmesser ($\approx 9,6$ mm) war. Folglich wurde durch die Vergrößerung des Probenvolumens auch die Anzahl der streuenden Palladium-Atome im Strahl verringert und somit auch die gestreute Intensität. Dieser Effekt wurde bei der Normalisierung des differentiellen Wirkungsquerschnitts auf die Anzahl der Palladium-Atome mitberücksichtigt. Für die Neutronenstreuungen bei Konzentrationen unterhalb von 4 at% ist dieser Effekt jedoch nur von geringer Bedeutung. Unter der Annahme, dass sich nanokristallines Palladium bei einer Dotierung genauso ausdehnt wie grob-polykristallines Palladium, beträgt die Abnahme in der Anzahl der streuenden Atome bei einer Konzentration von 3,5 at% nur etwa 0,45 %.

Um die einzelnen Messungen einer Probe in unterschiedlichen Dotierungszuständen miteinander vergleichen zu können, mussten die Messdaten der dotierten Proben zusätzlich in der nachfolgend beschriebenen Art und Weise aufbereitet werden:

1.) Probenstrukturaufweitung durch Dotierung

Als weitere Konsequenz der Gitteraufweitung durch die Dotierung sind die Intensitätskurven zu kleineren Q -Werten verschoben. Ausgehend von einer homogenen Aufweitung der gesamten Probenstruktur und keinerlei anderer Effekte durch die Dotierung, ist die Intensität eine Funktion von QL , wobei L die Probengröße charakterisiert. In der hier vorgenommenen Datenauswertung wurde dieser Effekt durch eine Rückverschiebung der Intensitätskurven zu höheren Q -

Werten eliminiert. Unter Verwendung des oben angegebenen Wertes für die Gitteraufweitung $\frac{\Delta a}{a}$ durch Wasserstoff-Dotierung bei grob-polykristallinem Palladium beträgt die maximale Intensitätsänderung aufgrund dieser Rückverschiebung ungefähr 2 % (Probe 1 bei $Q = 0,0025 \text{ \AA}^{-1}$).

2.) Erhöhung der inkohärenten Streuung durch Dotierung

Durch Dotieren der Proben mit Wasserstoff oder Deuterium erhöht sich die Anzahl der inkohärent gestreuten Neutronen. Diese Neutronen, die gleichmäßig in den gesamten Raumwinkel gestreut werden, reduzieren die hohe kohärente Streuung von Einfachstreuprozessen in die Richtung nahe des einfallenden Strahls. Genau diese kohärente Streuung ist aber in dem hier beschriebenen Experiment von Interesse. Bei der Auswertung wurde die Verringerung der kohärenten Streuung mit einem Faktor kompensiert, der die gemessene Intensität wieder erhöht. Dieser Faktor ist $\frac{1}{1-p}$, wobei p die Wahrscheinlichkeit für inkohärente Streuung eines Neutrons ist.

3.4. Diskussion der Neutronenstreudaten an Proben mit Konzentrationen unterhalb von 4 at% (außerhalb des Zwei-Phasen-Gebiets)

Bei Konzentrationen unterhalb von 4 at% befindet sich Palladium noch nicht im Zwei-Phasen-Gebiet (siehe Abschnitt 2.2.2 ab Seite 19). Dies macht die Modellierung der Daten bei Konzentrationen unterhalb von 4 at% deutlich einfacher als die Modellierung der Daten bei 10,0 at%. Deshalb wurde zuerst eine Auswertung der Daten bei Konzentrationen unterhalb von 4 at% vorgenommen. Der hier beginnende Abschnitt präsentiert die Modellierung dieser Daten und die damit ermittelten Ergebnisse. Danach folgt eine qualitative Erläuterung der gefundenen Ergebnisse sowie quantitative Angaben.

Bei einer Konzentration von 10,0 at% hingegen befindet sich Palladium bereits im Zwei-Phasen-Gebiet. Ein Versuch, die Daten bei dieser Konzentration zu modellieren und in die Auswertung miteinzubeziehen, wird in Anhangkapitel B beschrieben.

3.4.1. Datenmodellierung

Auch in dem hier betrachteten Kleinwinkelstreuexperiment kann der kohärente differentielle Wirkungsquerschnitt pro Palladium-Atom mittels Gleichung 2.12 auf Seite 11 berechnet werden.

Zur Beschreibung der Daten wurden drei voneinander unkorrelierte Beiträge angenommen:

1. Ein Intensitätsbeitrag, erzeugt durch ausgedehnte Heterogenitäten wie Hohlräume, interne makroskopische Dichtefluktuationen und Oberflächenrauigkeit.
2. Ein Beitrag, der durch kugelförmige Palladium-Körner mit einer Radiusverteilung verursacht wird. In früheren Arbeiten an nanokristallinen Materialien [Gran1976, Jor1989] konnte gezeigt werden, dass sich die Verteilung der Kornradien R sehr gut mit einer logarithmischen Normalverteilung $z(R)$ beschreiben lässt, wobei $\int_0^\infty z(R) dR = 1$ gilt. Meistens beschreibt man eine logarithmische Normalverteilung durch Angabe des wahrscheinlichsten Kornradius und der Breite der Verteilung. In dieser Arbeit wurde jedoch der mittlere Kornradius und der volumengewichtete mittlere Radius zur Beschreibung verwendet. Für die Modellierung der Korngrenzen wurde angenommen, dass die Palladium-Körner zusätzlich noch von Kugelschalen der halben Korngrenzendicke d mit geringerer Palladium-Dichte umgeben sind.
3. Schließlich wurde auch noch ein Q -unabhängiger Untergrund als Beitrag mitberücksichtigt.

Mit diesen drei Beiträgen lässt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q)$ pro Palladium-Atom für die gesamte Probe wie folgt ausdrücken:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = \frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{AH}}}(Q) + \frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{K+KG}}}(Q) + B \quad (3.2)$$

$$= PQ^{-4} + N_K \int_0^\infty z(R) \frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{K+KS}}}(QR) dR + B \quad (3.3)$$

Hier ist B der Q -unabhängige Untergrund. Der erste Ausdruck auf der rechten Seite von Gleichung 3.3 ist der Beitrag der ausgedehnten Heterogenitäten. Er ist hier durch das Porod-Gesetz (siehe Abschnitt 2.1.3 auf Seite 13 oder [Por1951, Por1952]) gegeben. P ist die so genannte Porodkonstante. Der zweite Term beschreibt den Beitrag durch Körner und Korngrenzen. Hier ist N_K die Anzahl der Palladium-Körner. $\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{K+KS}}}(QR)$ ist der differentielle Wirkungsquerschnitt eines einzelnen kugelförmigen Palladium-Korns der Streulängendichte ρ_K , das zur Beschreibung der Korngrenzen von einer Kugelschale geringerer Streulängendichte ρ_{KG} umgeben ist. Die Kugelschalendicke wird hier mit d bezeichnet. Dieser differentielle Wirkungs-

querschnitt ist durch Gleichung 2.16 auf Seite 12 gegeben:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{K+KS}}(QR) = \frac{[V_K \Delta\rho_K f_K(QR) + V_{KG} \Delta\rho_{KG} f_{KS}(QR)]^2}{N_{Pd}}$$

Hierbei ist $V_K = \frac{4\pi}{3}R^3$ das Volumen des Korns und $V_{KG} = \frac{4\pi}{3}((R+d)^3 - R^3)$ das Volumen der umgebenden Kugelschale bzw. Korngrenze. $\Delta\rho_K = \rho_K - \langle\rho\rangle$ ist der Streulängendichteunterschied des Korns gegenüber der mittleren Streulängendichte $\langle\rho\rangle$ der Probe. Analog dazu ist $\Delta\rho_{KG} = \rho_{KG} - \langle\rho\rangle$ der Streulängendichteunterschied der Kugelschale. Die Teilchenformfaktoren einer Kugel $f_K(QR)$ und einer Kugelschale $f_{KS}(QR)$ sind durch die Gleichungen 2.14 auf Seite 12 und 2.15 auf Seite 12 gegeben. N_{Pd} steht für die Anzahl der streuenden Palladium-Atome.

Bei der hier vorgenommenen Datenanalyse geht man davon aus, dass Interferenzeffekte zwischen den einzelnen Beiträgen vernachlässigbar sind. Bisher war dies auch die übliche Vorgehensweise zur Auswertung aller vorangegangenen Kleinwinkelstreuuntersuchungen von nanokristallinen Materialien (z.B. [Jan1997a, Wag1991, Wie1994]). Dass Interferenzeffekte vernachlässigbar sind, lässt sich theoretisch nur schwer zeigen. Letztendlich wird durch die Qualität der Fits an die gemessenen Daten eine experimentelle *a posteriori* Rechtfertigung für die Vernachlässigung von Interferenzeffekten gegeben.

Im Fall einer Wasserstoff-dotierten Probe erhält man für die Größen ρ_K , ρ_{KG} und $\langle\rho\rangle$:

$$\rho_K = n_{Pd} (b_{Pd} + c_K b_H), \quad (3.4)$$

$$\rho_{KG} = n_{Pd} X (b_{Pd} + c_{KG} b_H) \quad (3.5)$$

$$\langle\rho\rangle = \frac{N_K}{V_{Probe}} (\langle V_K \rangle \rho_K + \langle V_{KG} \rangle \rho_{KG}) \quad (3.6)$$

In diesen Gleichungen ist n_{Pd} die Atomzahldichte¹ der Palladium-Atome innerhalb der Körner. Wobei hier angenommen wurde, dass diese den selben Wert besitzt, wie man ihn innerhalb von grob-polykristallinem Palladium vorfindet ($6,79 \cdot 10^{22} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$ ohne Wasserstoff-Dotierung). $b_{Pd} = 5,91$ fm ist die kohärente Streulänge des Palladiums. $b_H = -3,74$ fm ist die des Wasserstoffs. Das Verhältnis von Palladium-Dichte in den Korngrenzen zur Palladium-Dichte in den Körnern ist hier mit X angegeben. c_K ist das $\frac{H}{Pd}$ -Atomzahlverhältnis in den Körnern, während c_{KG} das $\frac{H}{Pd}$ -Atomzahlverhältnis in den Korngrenzen angibt. Schließlich ist $\langle V_K \rangle$ das mittlere Kornvolumen und $\langle V_{KG} \rangle$ das mittlere Kugelschalenvolumen.

Für eine Deuterium-dotierte Probe erhält man analoge Gleichungen, nur dass die Streulänge des Wasserstoffs b_H durch die des Deuteriums $b_D = 6,67$ fm zu ersetzen ist. Außerdem steht in diesem Fall c_K für das $\frac{D}{Pd}$ -Atomzahlverhältnis in den

¹Anzahl der Atome pro Volumen

Körnern und c_{KG} für das $\frac{D}{Pd}$ -Atomzahlverhältnis in den Korngrenzen. Weiter sind zur Beschreibung einer undotierten Probe die Werte für c_K und c_{KG} gleich Null zu setzen.

Zur Anpassung bzw. zum Fitten des theoretisch berechneten differentiellen Wirkungsquerschnitts aus Gleichung 3.3 auf Seite 36 wurde die Methode der kleinsten Quadrate verwendet (siehe hierzu Anhangkapitel C auf Seite 81 und [Bev1969, Pre1992]).

Die durchgezogenen Linien in Abbildung 3.4 auf Seite 39 zeigen das Ergebnis eines simultanen Fits an drei Datensätze (Daten der Wasserstoff-dotierten, Deuterium-dotierten und undotierten Probe) der Probe 1. In Abbildung 3.5 auf Seite 40 zeigen die durchgezogenen Linien das Ergebnis eines simultanen Fits an drei Datensätze der Probe 2. Die Fits an die Daten der Probe 1 und Probe 2 wurden mit einem identischen Satz von Fitparametern für jeweils alle drei Datensätze durchgeführt.

3.4.2. Qualitative Analyse der Ergebnisse

In dem hier beginnenden Absatz werden zunächst die oberen Diagramme der Abbildung 3.4 und der Abbildung 3.5 diskutiert. Diese Abbildungen zeigen den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega_0}$ pro Palladium-Atom der undotierten Proben. Außer dem gesamten differentiellen Wirkungsquerschnitt zeigen diese beiden Diagramme auch die drei einzelnen Beiträge, die von ausgedehnten Heterogenitäten (z.B. Hohlräumen), Körnern und Korngrenzen und einem Q -unabhängigen Untergrund verursacht werden. Wie man sieht, wird die Intensität bei kleinen Q -Werten vorwiegend durch ausgedehnte Heterogenitäten erzeugt und lässt sich gut mit Hilfe des Porod-Gesetzes beschreiben. In einem Q -Bereich zwischen 10^{-2} und 10^{-1} \AA^{-1} dominiert jedoch der Beitrag durch Körner und Korngrenzen.

Die nachfolgenden Absätze beschäftigen sich mit dem Intensitätsverhalten der dotierten Proben, das in den beiden unteren Diagrammen der Abbildungen 3.4 und 3.5 dargestellt ist. Hier ist bei kleinen Q -Werten die Intensität der mit Wasserstoff dotierten Probe niedriger als die Intensität der mit Deuterium dotierten Probe. Dieses Verhalten lässt sich unter der Annahme erklären, dass ein beträchtlicher Anteil der Intensität bei kleinen Q -Werten durch Hohlräume erzeugt wird, wie nachfolgend gezeigt wird. Wegen der negativen Streulänge des Wasserstoffs ($b_H = -3.74 \text{ fm}$) und der positiven Streulänge des Palladiums ($b_{Pd} = 5.91 \text{ fm}$) verringert sich durch Dotieren der Probe mit Wasserstoff die mittlere Streulängendichte $\langle\rho\rangle$ der Probe. Folglich verkleinert eine Dotierung mit Wasserstoff den Kontrast der Hohlräume, die keinerlei Wasserstoff enthalten. Letztendlich führt dies dann zu einer Intensitätssenkung bei niedrigen Q -Werten. Im Gegensatz dazu erhöht eine Dotierung mit Deuterium aufgrund der positiven Streulänge des Deuteriums ($b_D = 6,67 \text{ fm}$) die Intensität bei niedrigen Q -Werten.

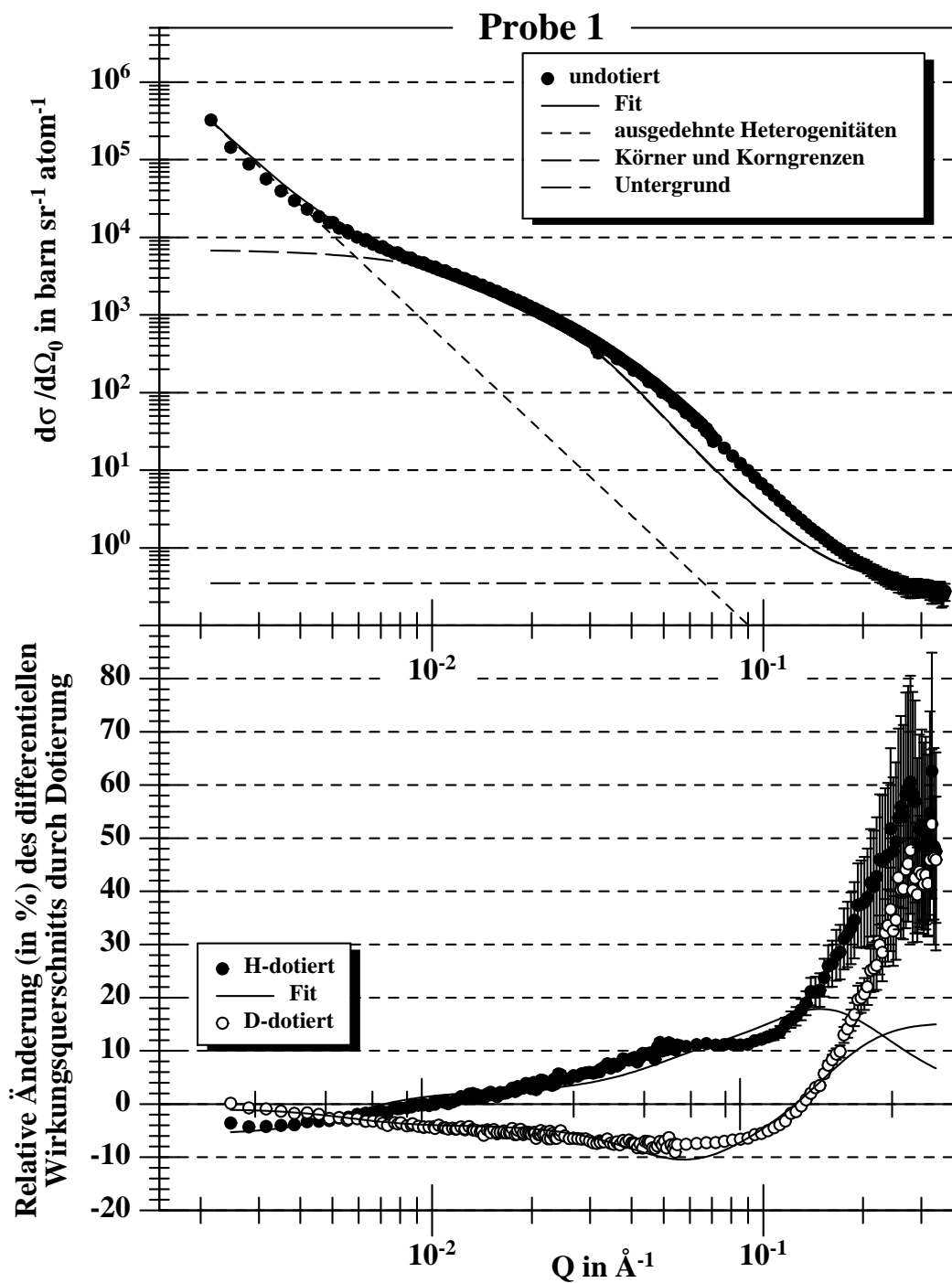


Abbildung 3.4.:

Differentieller Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega_0}$ der undotierten Probe 1 (oberes Diagramm) und relative Änderung (in %) des differentiellen Wirkungsquerschnitts durch Dotierung (unteres Diagramm)

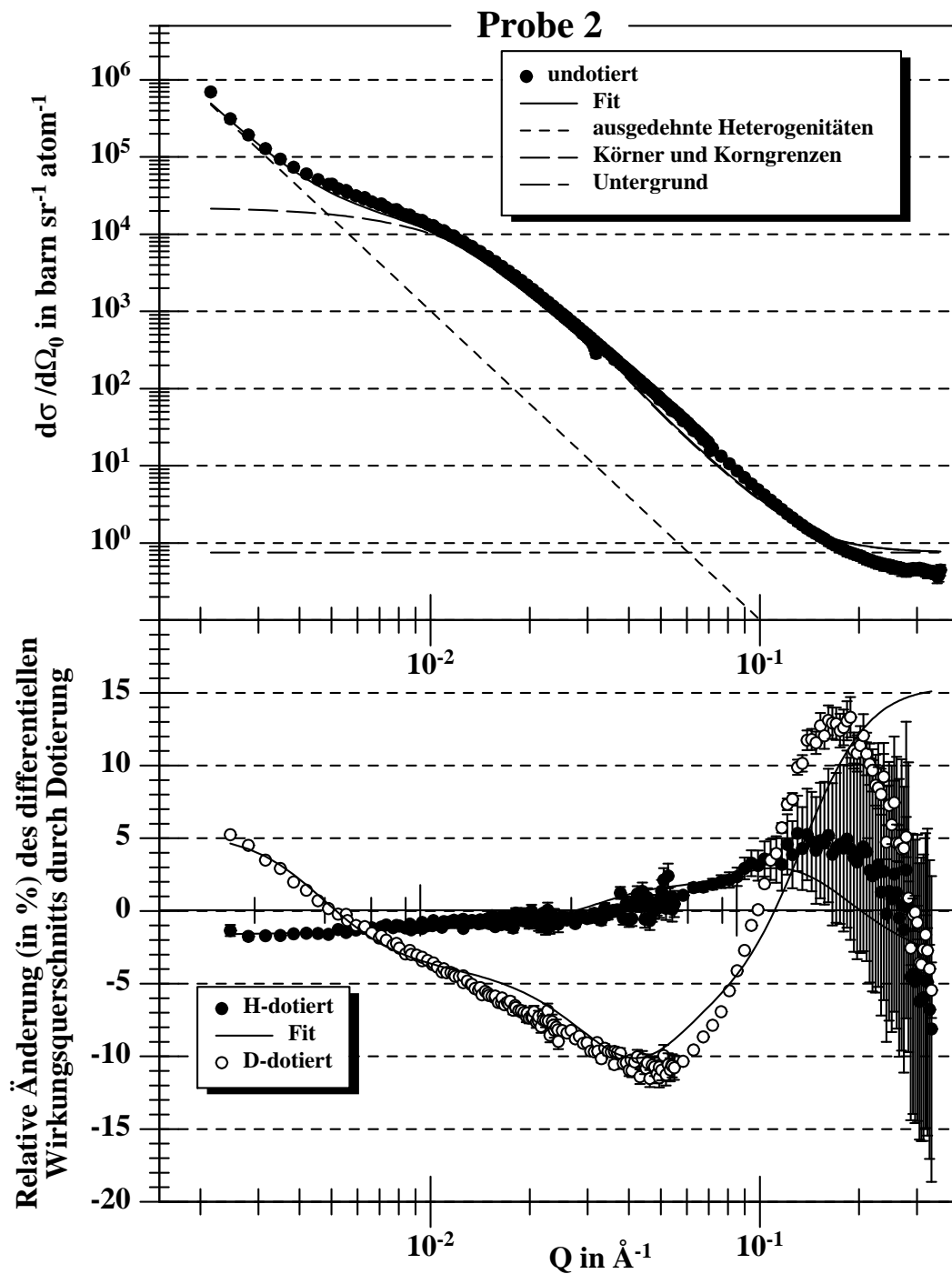


Abbildung 3.5.:

Differentieller Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega_0}$ der undotierten Probe 2 (oberes Diagramm) und relative Änderung (in %) des differentiellen Wirkungsquerschnitts durch Dotierung (unteres Diagramm)

Da sich die gemessenen Daten bei niedrigen Q -Werten so gut mit dem Porod-Gesetz beschreiben lassen, ist keine Aussage über die Größe der Hohlräume möglich. Würde man zum Beispiel annehmen, dass die gesamte Intensität bei niedrigen Q -Werten von kugelförmigen Hohlräumen mit einer logarithmischen Normalverteilung ihrer Radien erzeugt wird, wobei die Normalverteilung durch den mittleren Hohlraumradius $\langle R_P \rangle$ und der Breite der Verteilung σ gegeben ist, so ist es nicht möglich diese beiden Größen, $\langle R_P \rangle$ und σ , allein aus der experimentell bestimmten Porodkonstante zu ermitteln. Betrachtet man z.B. den Grenzfall kleiner Verteilungsbreiten σ , so ergeben sich mittlere Hohlraumradien $\langle R_P \rangle$ von ungefähr 800 nm für Probe 1 und ungefähr 1400 nm für Probe 2 (unter Berücksichtigung der im Abschnitt 3.2.1 auf Seite 27 gemachten Dichteangaben der beiden Proben). Geht man hingegen von größeren Verteilungsbreiten σ aus, so findet man auch kleinere Werte für den mittleren Hohlraumradius $\langle R_P \rangle$. Für $\sigma \approx 1$ erhält man beispielsweise einen mittleren Hohlraumradius $\langle R_P \rangle$ von 133 nm, wie er auch bereits in einem vorangegangenen Neutronenkleinwinkelstreuexperiment [Jan1997a] gefunden wurde.

Im Gegensatz zum Intensitätsverhalten bei niedrigen Q -Werten ist im Q -Bereich zwischen 10^{-2} und 10^{-1} \AA^{-1} die Intensität der Wasserstoff-dotierten Probe höher als die der Deuterium-dotierten Probe. Das rührt zum einen von der Tatsache, dass in diesem Q -Bereich der Intensitätsbeitrag durch Körner deutlich größer ist als der durch Korngrenzen und zum anderen, dass der Wasserstoff fast ausschließlich Plätze innerhalb der Korngrenzen einnimmt. Dass Letzteres so ist, folgt aus den Fits und aus vorangegangenen Messungen mit anderen Methoden [Muet1987, Stuh1995]. Dies wird später auch noch quantitativ diskutiert werden. Qualitativ lassen sich die beobachteten Unterschiede für die beiden Wasserstoff-Isotope jedoch schon wie folgt verstehen. Hierzu betrachte man zunächst den Fall einer Wasserstoff-Dotierung, bei dem die mittlere Streulängendichte $\langle \rho \rangle$ der Probe aufgrund der negativen Streulänge des Wasserstoffs erniedrigt wird. Lagert sich der Wasserstoff, wie oben angenommen, fast ausschließlich in den Korngrenzen an, so ändert sich die Streulängendichte ρ_K innerhalb der Körner nicht, doch die mittlere Streulängendichte $\langle \rho \rangle$ wird dadurch erniedrigt. Folglich erhöht sich durch eine Wasserstoff-Dotierung der Kontrast $\Delta\rho_K$ der Körner und damit auch die Intensität in dem hier diskutierten Q -Bereich. Im Gegensatz dazu erniedrigt eine Deuterium-Dotierung die Intensität wegen der positiven Streulänge des Deuteriums.

3.4.3. Quantitative Ergebnisse

Als nächstes werden die quantitativen Ergebnisse der Fits diskutiert. Werte für die lokale Wasserstoff- bzw. Deuterium-Konzentration c_K in den Körnern und die lokale Wasserstoff- und Deuterium-Konzentration c_{KG} in den Korngrenzen können Tabelle 3.1 auf Seite 30 entnommen werden. Andere Werte hingegen, die ebenfalls mittels Fit bestimmt wurden, sind in Tabelle 3.2 auf Seite 42 aufgelistet. Diese Fits

Tabelle 3.2.:
Fittergebnisse (Durch Fitten bestimmte Konzentrationen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.)

	Probe	
	1	2
mittlerer Kornradius	6 nm	9 nm
volumengewichteter mittlerer Kornradius	10 nm	13 nm
$2d$	0,8 nm	0,2 nm
X	$0,77 \pm 0,08$	$0,68 \pm 0,07$
$B_{\text{undotiert}}$	$0,35 \frac{\text{barn}}{\text{sr atom}}$	$0,75 \frac{\text{barn}}{\text{sr atom}}$
$B_{\text{H-dotiert}}$	$0,35 \frac{\text{barn}}{\text{sr atom}}$	$0,72 \frac{\text{barn}}{\text{sr atom}}$
$B_{\text{D-dotiert}}$	$0,40 \frac{\text{barn}}{\text{sr atom}}$	$0,86 \frac{\text{barn}}{\text{sr atom}}$
$P_{\text{undotiert}}$	$6,66 \frac{10^{-6} \text{ barn}}{\text{\AA}^4 \text{ sr atom}}$	$1,01 \frac{10^{-5} \text{ barn}}{\text{\AA}^4 \text{ sr atom}}$
$P_{\text{H-dotiert}}$	$6,29 \frac{10^{-6} \text{ barn}}{\text{\AA}^4 \text{ sr atom}}$	$1,00 \frac{10^{-5} \text{ barn}}{\text{\AA}^4 \text{ sr atom}}$
$P_{\text{D-dotiert}}$	$6,60 \frac{10^{-6} \text{ barn}}{\text{\AA}^4 \text{ sr atom}}$	$1,07 \frac{10^{-5} \text{ barn}}{\text{\AA}^4 \text{ sr atom}}$

ergaben für Probe 1 einen mittleren Kornradius von 6 nm und einen volumengewichteten mittleren Kornradius von 10 nm. Bei Probe 2 betrug der mittlere Kornradius 9 nm und der volumengewichtete Kornradius 13 nm. Wie man sieht, zeigen die Werte für den volumengewichteten Radius eine vernünftige Übereinstimmung mit den röntgendiffraktometrisch bestimmten Werten in Abschnitt 3.2.1 auf Seite 28 (8 nm für Probe 1 und 9 nm für Probe 2). Die Fits reagierten nicht sonderlich empfindlich auf Variationen des Fitparameters der Korngrenzendicke $2d$. Die Werte für diese Größe lagen zwischen 0,2 und 0,8 nm. Das Verhältnis X , welches das Verhältnis von Palladium-Atomzahldichte in den Korngrenzen zur Palladium-Atomzahldichte in den Körnern angibt, wurde mit $X \approx 0,77 \pm 0,08$ für Probe 1 und mit $X \approx 0,68 \pm 0,07$ für Probe 2 ermittelt. Da die Kontraste der ausgedehnten Heterogenitäten durch eine Dotierung verändert werden, sind auch die Werte der Porodkonstanten P für die einzelnen Dotierungszustände leicht unterschiedlich. Diese Änderungen sind aber allesamt kleiner als 6 % und somit auch kleiner als die

Messgenauigkeit der betrachteten Neutronenstreudaten, die beim kleinsten Q -Wert ungefähr 10 % beträgt.

Obwohl bei den einzelnen Messungen bereits der zu erwartende inkohärente Untergrund durch Palladium und durch zugefügten Wasserstoff oder zugefügtes Deuterium abgezogen wurde, zeigen die Daten nach wie vor einen Intensitätsbeitrag bei hohen Q -Werten. Dieser Intensitätsbeitrag lässt sich nicht allein durch ausgedehnte Heterogenitäten, Körner und Korngrenzen beschreiben. Vermutlich liegt seine Ursache in der strukturellen Unordnung der Proben und in inkohärenter Streuung durch Gase, wie Wasserstoff und Wasserdampf, die schon vor der Dotierung in den Proben vorhanden waren. Zur Beschreibung dieses zusätzlichen Beitrags wurde der Q -unabhängige Untergrund B eingeführt. Ergebnisse für B sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Diese Werte sind generell deutlich kleiner als jene, die für einen ähnlichen Q -unabhängigen Untergrund in einer anderen Arbeit [Wie1994] an nanokristallinen Si-Au-Legierungen gefunden wurden. An dieser Stelle soll auch darauf hingewiesen werden, dass der Intensitätsbeitrag durch einen Untergrund nur für die größten Q -Werte, bei denen in dieser Arbeit gemessen wurde, von Bedeutung ist.

Wie aus Tabelle 3.1 ersichtlich ist, liegen die Werte für die lokalen Konzentrationen c_{KG} innerhalb der Korngrenzen zwischen 28 at% und 71 at%. Ein Vergleich dieser Werte mit den lokalen Konzentrationen c_{K} in den Körnern zeigt, dass sich fast 100% des zugefügten Wasserstoffs bzw. des zugefügten Deuteriums innerhalb der Korngrenzen anlagern. Dies ist ein sehr wichtiges Ergebnis dieser Arbeit, das auch bereits bei einem inelastischen Neutronenstreuexperiment [Stuh1995] und bei Wasserstoff-Löslichkeitsmessungen [Muet1987] an kathodisch dotiertem (siehe Abschnitt 2.2.1 auf Seite 19) nanokristallinen Palladium gefunden wurde. Dieses Ergebnis trifft auf sämtliche hier durchgeführten Messungen mit Konzentrationen unterhalb von 4 at% zu, außer auf die Messung mit der höchsten Wasserstoff-Dotierung. In diesem Fall ergab sich eine lokale Wasserstoff-Konzentration c_{K} in den Körnern von 2 at%, weshalb sich bei dieser Messung auch nicht der gesamte Wasserstoff in den Korngrenzen befand. Hierbei muss allerdings auch die Messgenauigkeit der durch Fitten bestimmten Konzentrationswerte beachtet werden und das besonders bei den Werten der Probe 2. Die für diese Probe bestimmten Konzentrationswerte sind nicht besonders verlässlich, was sich auch darin widerspiegelt, dass die gasvolumetrisch bestimmten Konzentrationen c_{gv} und die durch Fitten bestimmten Konzentrationen c ungefähr um 20 % voneinander abweichen. Geht man davon aus, dass die anderen durch Fitten ermittelten Konzentrationen eine ähnliche Genauigkeit besitzen, so ist fraglich, ob der für die beiden Wasserstoff-Isotope gefundene Unterschied in den Korngrenzenkonzentrationen bei Probe 2 wirklich signifikant ist.

Abbildung 3.6 auf Seite 44 zeigt das Ergebnis eines zusätzlichen Fits, der unter der Annahme ausgeführt wurde, dass sich keinerlei Wasserstoff oder Deuterium in den Korngrenzen befinden kann. Besonders das untere Diagramm dieser Abbildung macht deutlich, dass unter dieser Annahme der Fit keine befriedigende

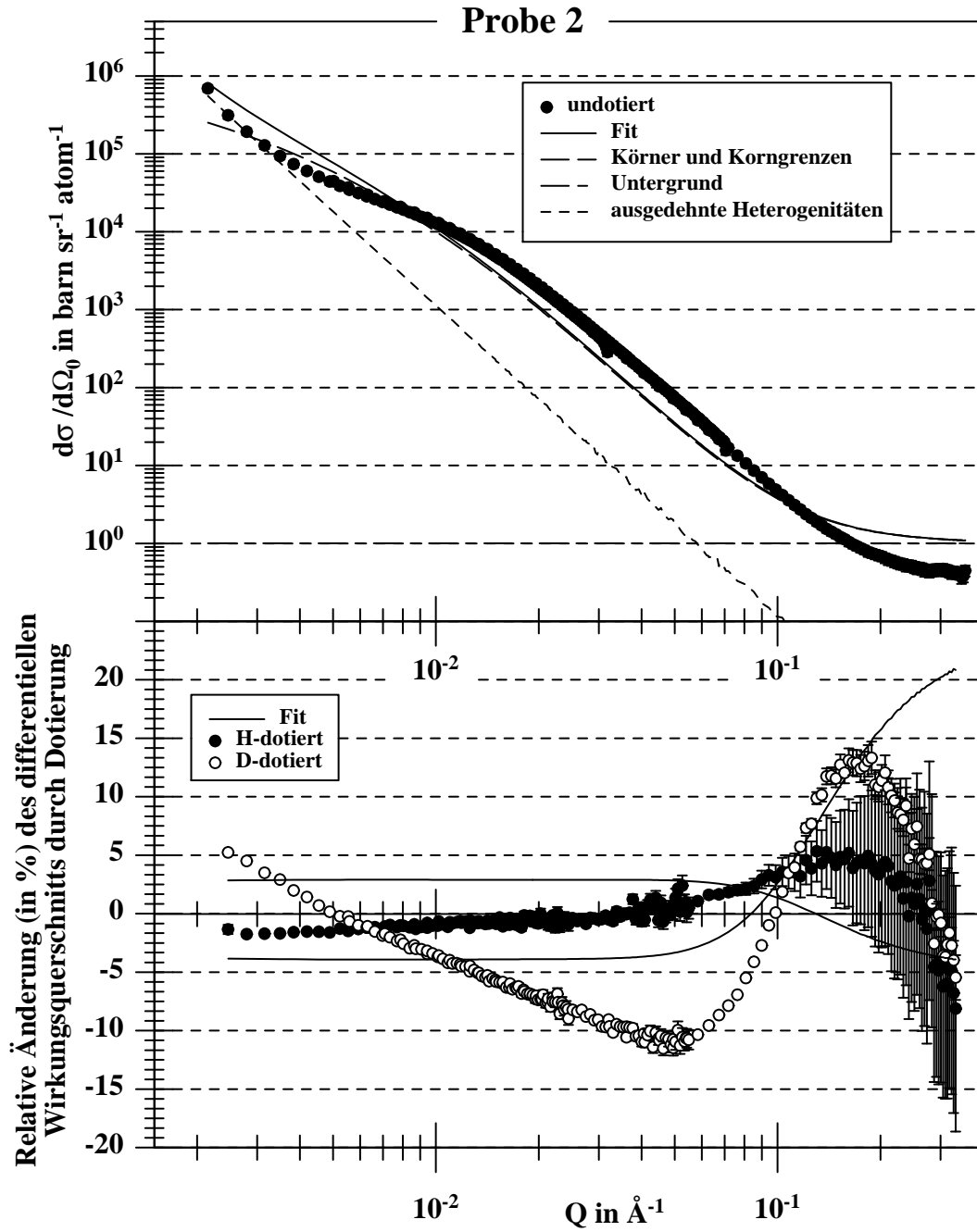


Abbildung 3.6.:
Fit unter der Bedingung, dass sich keinerlei Wasserstoff
oder Deuterium in den Korngrenzen befinden kann.

Beschreibung der gemessenen Kurven liefert. Weiter zeigt dies auch, dass eine Beschreibung der gemessenen Kurven nur möglich ist, falls sich fast der gesamte zugefügte Wasserstoff bzw. das gesamte zugefügte Deuterium in den Korngrenzen befindet.

Wie bereits erwähnt, wurde bei beiden Proben ein einzelner Satz von Fitparametern simultan an die Daten der Probe im Wasserstoff-dotierten, Deuterium-dotierten und undotierten Zustand gefittet. Dies macht eine schlechtere Beschreibung der gemessenen Daten im Vergleich zu vorangegangenen Arbeiten [Jan1997a, San1993] verständlich, bei denen nur Daten der Probe in einem Zustand gefittet wurden. Unter Berücksichtigung dieses Aspekts sind die Ergebnisse der hier durchgeführten Fits durchaus befriedigend und das auch aufgrund der verhältnismäßig guten Übereinstimmung der volumengewichteten mittleren Radien mit den röntgendiffraktometrisch bestimmten Werten. Des weiteren zeigen auch die gasvolumetrisch bestimmten Konzentrationswerte eine recht gute Übereinstimmung mit den durch Fitten gefundenen Werten, wie Tabelle 3.1 auf Seite 30 entnommen werden kann.

Fittet man mit dem hier vorgestellten Modell nur die Daten einer Probe in einem einzelnen Zustand (z.B. die Daten der undotierten Probe), so ergibt sich eine ebenso perfekte Beschreibung der Daten, wie dies bei vorangegangenen Arbeiten [Jan1997a, San1993] der Fall war. Dies ist in Abbildung 3.7 auf Seite 46 zu sehen, die das Ergebnis solcher Fits an die Daten der undotierten Proben zeigt.

Bei Probe 1 betrugen die durch diese Fits ermittelten Werte für den mittleren Kornradius und den volumengewichteten mittleren Kornradius 2 nm bzw. 7 nm. Im Fall von Probe 2 ergab sich ein mittlerer Kornradius von 4 nm und ein volumengewichteter mittlerer Kornradius von 14 nm. Die so bestimmten Kornradiuswerte sind zwar kleiner als jene, die durch simultanes Fitten mehrerer Datensätze gefunden wurden, doch dafür ergaben sich beim Fitten einzelner Datensätze auch größere Breiten für die Kornradiusverteilungen. Die in Abbildung 3.7 dargestellten Fits geben eine sehr gute Beschreibung der gemessenen Kurven. Doch die für die Fitparameter gefundenen Werte sind weniger verlässlich als jene, die durch simultanes Fitten mehrerer Datensätze gefunden wurden. Dies liegt zum einen daran, dass die durch Fitten der undotierten Probandaten gefundenen Fitparameter nicht in der Lage sind, die Messdaten der dotierten Proben zu beschreiben. Zum anderen zeigen die durch die Fits in Abbildung 3.7 gefundenen Werte für die volumengewichteten mittleren Kornradien eine deutlich schlechtere Übereinstimmung mit den röntgendiffraktometrisch bestimmten Kornradien als die durch simultanes Fitten gefundenen Werte.

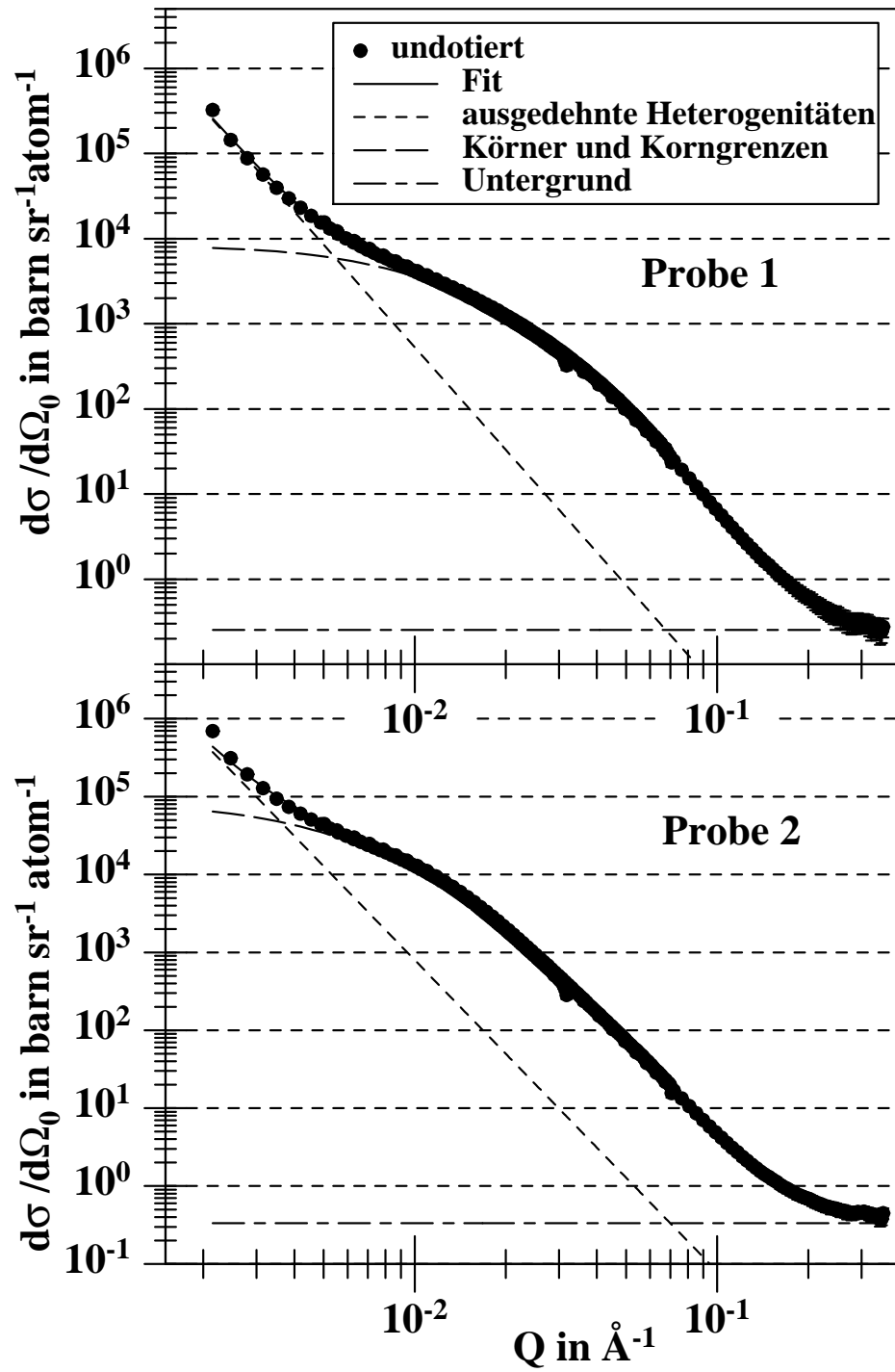


Abbildung 3.7.:
Fits an die Daten der undotierten Proben

4. Wasserstoff-Diffusion und niederfrequente Schwingungen in nanokristallinem Palladium

Dieses Kapitel beschreibt ein neutronenspektroskopisches Experiment zur Untersuchung der Wasserstoff-Diffusion und der niederfrequenten Schwingungsmoden in nanokristallinem Palladium.

4.1. Vorgeschichte

4.1.1. Erste Experimente zur Untersuchung der Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Palladium

Bereits 1995 wurden im Rahmen dieser Arbeit Neutronenstreuexperimente (ILL-Experimentnr.: 7-02-7, Dezember 1995) zur Untersuchung der Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Palladium mit den Instrumenten IN5 und IN16 am ILL in Grenoble bei Temperaturen oberhalb von 240 K durchgeführt. Die damals am IN5 gemessenen Spektren der nanokristallinen Proben (hergestellt durch Edelgaskondensation und gepulste Elektrodeposition) zeigten im Vergleich zu den Spektren einer grob-polykristallinen Vergleichsprobe eine deutliche quasielastische Verbreiterung. Abbildung 4.1 auf Seite 48 zeigt als Beispiel eines der am IN5 gemessenen Neutronenstreu-spektren ($Q = 1,24 \text{ \AA}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$). Die bei den Messungen am IN5 beobachtete quasielastische Verbreiterung konnte in den damaligen Veröffentlichungen [Stuh1997, Jan1997b, Nat1996b] mit zwei Lorentzlinien beschrieben werden und wurde als Folge der Wasserstoff-Diffusion in den Korngrenzen des nanokristallinen Palladiums interpretiert. Diese Interpretation war aber nicht in jeder Hinsicht zufriedenstellend, da sie nicht alle gefundenen Ergebnisse in letztlich konsistenter Weise erklären konnte.

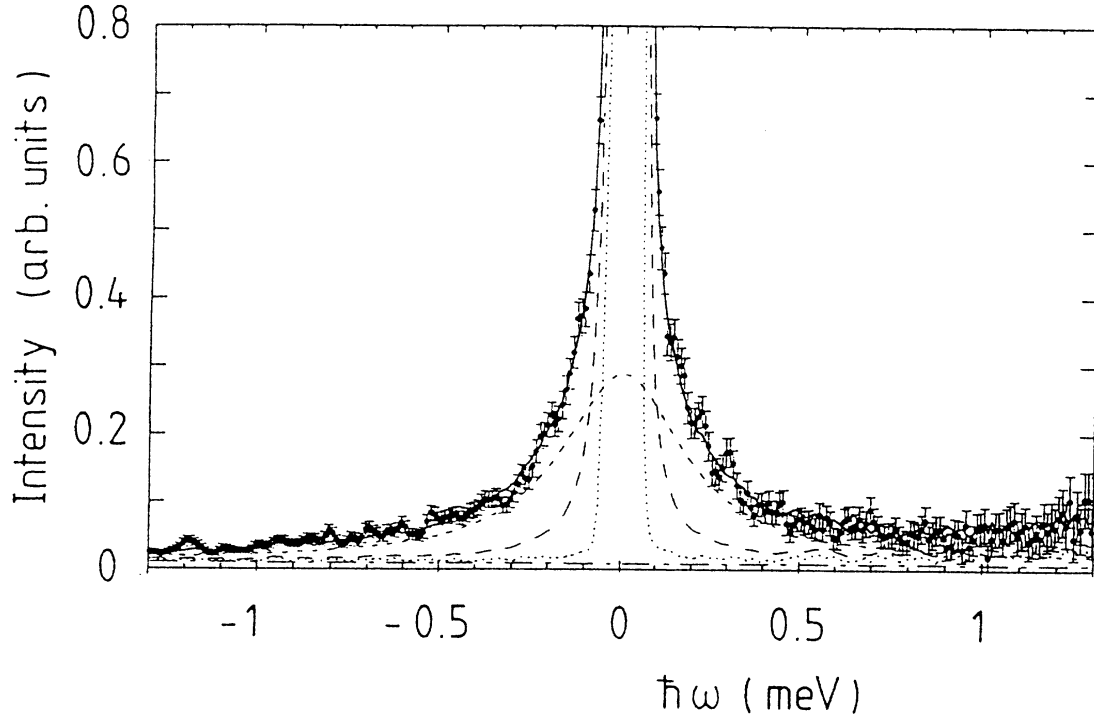


Abbildung 4.1.:

Mit dem IN5 gemessenes Neutronenstreuungsspektrum von nanokristallinem Palladium ($Q = 1,24 \text{ \AA}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$). Die durchgezogene Linie ist die gesamte Intensität durch alle Beiträge. Die gestrichelten Linien repräsentieren die elastische Linie, die quasielastischen Beiträge zweier Lorentzlinien und einen Untergrund (aus [Stuh1997]).

4.1.2. Experimente zur Untersuchung niederfrequenter Schwingungen in nanokristallinem Palladium

Die Schwingungen eines Atoms in einem Kristallgitter können mit der spektralen Dichte $\langle u^2(\omega, T) \rangle$ beschrieben werden. Diese ist durch folgende Gleichung gegeben [Lov1984]:

$$\langle u^2(\omega, T) \rangle = f(\omega) \frac{3 \hbar \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{2 M \omega} \quad (4.1)$$

Die spektrale Dichte gibt den Erwartungswert für das Amplitudenquadrat von Schwingungen mit einer Frequenz zwischen ω und $\omega + d\omega$ an. Hierbei ist M die Masse des schwingenden Atoms und T ist die Temperatur. k_B bezeichnet die Boltzmann-Konstante. Die Zustandsdichte der schwingenden Atome ist durch $f(\omega)$ gegeben.

Schon seit längerem ist bekannt, dass die Zustandsdichte der nanokristallinen Form eines Materials bei niedrigen Frequenzen höher ist als die der grob-polykristallinen Form. Dies ergibt sich aus theoretischen Berechnungen [Wol1995, Wan1996, Kara1998] und konnte auch bereits experimentell mittels Neutronen- [Suz1995, Ful1995, Tra1995, Ful1996, Fra1997] und resonanter Kern- γ -Spektroskopie [Ful1997] bestätigt werden. Die bei diesen Experimenten bestimmte Zustandsdichte ist jedoch eine über die Probe gemittelte Zustandsdichte und enthält deshalb keinerlei Informationen darüber, ob die Atome in den Körnern, in den Korngrenzen oder auch an Oberflächen für die zusätzlichen Schwingungsmoden bei niedrigen Frequenzen verantwortlich sind.

Um dies zu untersuchen, wurde 1996 von U. Stühr et al. ein weiteres Neutronenstreuexperiment [Stühr1998] an Wasserstoff-dotiertem nanokristallinen Palladium durchgeführt (Wasserstoff-Konzentration: 2,9 at%), bei dem die Zustandsdichte der Palladium-Atome lokal in den Korngrenzen und in den Körnern gemessen werden sollte. Hierbei wurde ausgenutzt, dass sich der Wasserstoff bei niedrigen Konzentrationen fast ausschließlich in den Korngrenzen des Palladiums anlagert (siehe hierzu auch Tabelle 3.1 auf Seite 30 und [Stühr1995, Muet1987]). Dort folgen die Wasserstoff-Atome den Schwingungen der benachbarten Palladium-Atome. Unter der Voraussetzung, dass die Wasserstoff-Atome auch mit der gleichen Amplitude wie die benachbarten Palladium-Atome schwingen, unterscheiden sich die lokale Zustandsdichte des Wasserstoffs $f_H(\omega)$ und die des Palladiums in den Korngrenzen $f_{Pd,Kg}(\omega)$ bei niedrigen Frequenzen nur um einen Proportionalitätsfaktor. Dieser Proportionalitätsfaktor ist durch das Massenverhältnis $\frac{M_H}{M_{Pd}}$ der schwingenden Atome gegeben. M_H ist hierbei die Masse eines Wasserstoff-Atoms und M_{Pd} ist die Masse eines Palladium-Atoms. Der oben beschriebene Zusammenhang zwischen der lokalen Zustandsdichte des Wasserstoffs und der des Palladiums in den Korngrenzen ist somit durch folgende Gleichung gegeben:

$$f_H(\omega) = f_{Pd,Kg}(\omega) \frac{M_H}{M_{Pd}} \quad \text{mit} \quad \int_0^{\infty} f_{Pd,Kg}(\omega) d\omega = 1 \quad (4.2)$$

Wasserstoff besitzt einen deutlich größeren inkohärenten Wirkungsquerschnitt als Palladium (siehe [Sea1992]). Deshalb stammt der inkohärente Streubeitrag bei diesem Experiment vorwiegend von den Wasserstoff-Atomen in den Korngrenzen. Mittels Spinanalyse wurden der kohärente und der inkohärente Streubeitrag voneinander getrennt und dann einzeln untersucht. So konnten bei diesem Experiment mit Hilfe des Wasserstoffs die Schwingungszustände der Palladium-Atome in den Korngrenzen sichtbar gemacht werden. Der Wasserstoff fungierte somit als Sonde für die Schwingungen der Palladium-Atome in den Korngrenzen.

Der kohärente Streubeitrag hingegen wird aufgrund der geringen Wasserstoff-Konzentration und des deutlich größeren Volumenanteils der Körner hauptsächlich

von Palladium-Atomen in den Körnern verursacht. Somit enthält die kohärente Streuung Informationen über das Schwingungsverhalten der Palladium-Atome in den Körnern.

Es ist also auf diese Weise möglich, durch Trennung des kohärenten und des inkohärenten Streubeitrags, eine lokale Zustandsdichte der Palladium-Atome in den Körnern und eine lokale Zustandsdichte der Palladium-Atome in den Korngrenzen zu bestimmen.

Das Ergebnis des hier beschriebenen Experiments zur Bestimmung der lokalen Zustandsdichte in den Körnern und Korngrenzen ist in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Sie zeigt im linken Diagramm die lokale Zustandsdichte $f_H(\omega)$ des Wasserstoffs. Das rechte Diagramm enthält die lokale Zustandsdichte des Palladiums $f_{Pd,Kg}(\omega)$ in den Korngrenzen und die lokale Zustandsdichte des Palladiums $f_{Pd,K}(\omega)$ in den Körnern.

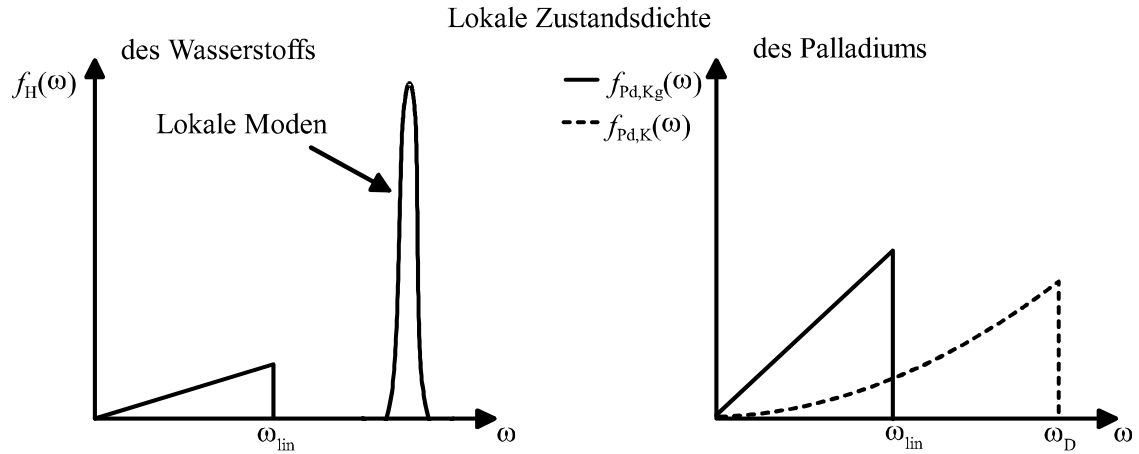


Abbildung 4.2.:

Das linke Diagramm zeigt eine schematische Darstellung der lokalen Zustandsdichte $f_H(\omega)$ von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium. Im rechten Diagramm ist die lokale Zustandsdichte $f_{Pd,Kg}(\omega)$ des Palladiums in den Korngrenzen und die lokale Zustandsdichte $f_{Pd,K}(\omega)$ des Palladiums in den Körnern dargestellt.

Überraschenderweise fand man bei der Auswertung des inkohärenten Streubeitrags für die lokale Zustandsdichte des Wasserstoffs und somit auch für die der Palladium-Atome in den Korngrenzen im niedrigen Frequenzbereich ein lineares Verhalten. Auch theoretische Berechnungen [Kara1998] für nanokristallines Silber ergaben im niedrigen Frequenzbereich eine lineare Zustandsdichte. Wie sich später noch zeigen wird (siehe Abschnitt 4.2 auf Seite 52), ist das Vorhandensein einer linearen Zustandsdichte in nanokristallinem Palladium besonders

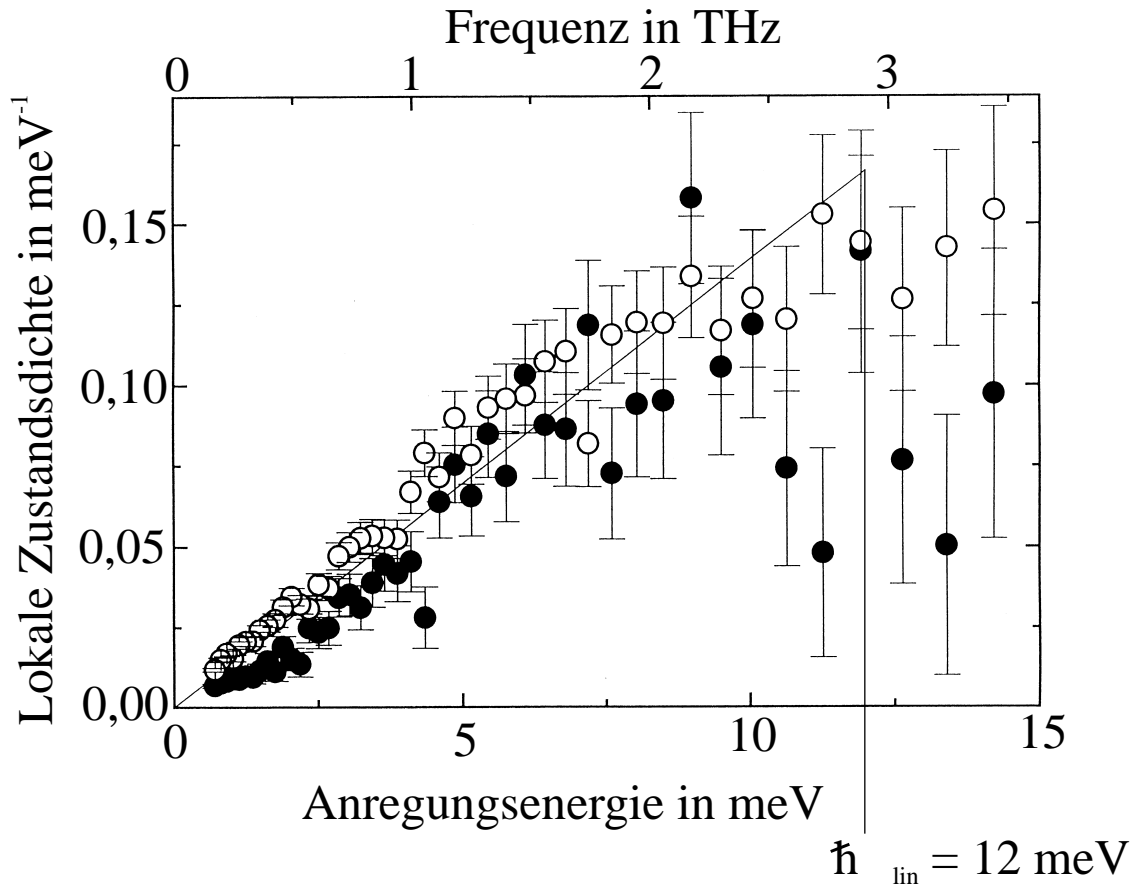


Abbildung 4.3.:

Aus dem Neutronenstreupektrum von Wasserstoff-dotiertem nanokristallinem Palladium berechnete lokale Zustandsdichte der Palladium-Atome in den Korngrenzen. Die vollen Punkte zeigen die Daten einer Messung bei 200 K. Die offenen Punkte gehören zu einer Messung bei 280 K. Die durchgezogene Linie steht für eine lokale Zustandsdichte mit einer linearen Abhängigkeit von ω und einer Abschneideenergie $\hbar\omega_{\text{lin}}$ bei etwa 12 meV (aus [Stuh1998]).

wichtig im Hinblick auf die Untersuchung der Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Palladium. Abbildung 4.3 zeigt eine grafische Darstellung der Zustandsdichte der Palladium-Atome in den Korngrenzen, die aus der Messung des inkohärenten Streubeitrags ermittelt wurde. Diese Abbildung zeigt auch sehr deutlich, dass sich die so gefundene Zustandsdichte bei niedrigen Frequenzen recht gut mit einer linearen Zustandsdichte beschreiben lässt, wie sie durch Gleichung 2.29 auf Seite 17

gegeben ist.

Aus der Messung des kohärenten Streubeitrags wurde die lokale Zustandsdichte $f_{\text{Pd,K}}(\omega)$ des Palladiums in den Körnern ermittelt. Wie bei grob-polykristallinem Palladium zeigt sie im Bereich niedriger Frequenzen näherungsweise das bekannte Debye-Verhalten mit seiner ω^2 -Abhängigkeit. Dieser Sachverhalt ist im rechten Diagramm von Abbildung 4.2 schematisch dargestellt und kann mit dem in Gleichung 2.27 auf Seite 16 gegebenen Debye-Modell beschrieben werden.

4.2. Motivation

Ziel des hier beschriebenen Experiments ist die Untersuchung der Wasserstoff-Diffusion und der niederfrequenten Schwingungen in nanokristallinem Palladium. Wie bereits erwähnt, enthält nanokristallines Palladium im Vergleich zu grob-polykristallinem Palladium einen deutlich größeren Volumenanteil an Korngrenzen. Deshalb ist zu erwarten, dass der Wasserstoff in nanokristallinem Palladium ein anderes Diffusionsverhalten besitzt als in grob-polykristallinem Palladium. Doch die Untersuchung dieses Diffusionsverhaltens mittels Neutronenstreuung erschwert sich aufgrund des Vorhandenseins einer linearen Zustandsdichte in nanokristallinem Palladium erheblich, wie sich gleich zeigen wird.

Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 auf Seite 14 erwähnt, ist für die Auswertung der gemessenen Spektren die inkohärente Streufunktion $S(Q, \omega)$ von Interesse. Unter der Annahme, dass zwischen der Wasserstoff-Diffusion und den niederfrequenten Schwingungen keinerlei Korrelationen bestehen, lässt sich die inkohärente Streufunktion zur Beschreibung der gemessenen Spektren näherungsweise durch eine Faltung der Diffusionsstreufunction $S_{\text{diff}}(Q, \omega)$ mit der Phononenstreufunction $S_{\text{vib}}(Q, \omega)$ modellieren. Somit ist $S(Q, \omega)$ wie folgt gegeben:

$$S(Q, \omega) = S_{\text{diff}}(Q, \omega) \otimes S_{\text{vib}}(Q, \omega) \quad (4.3)$$

Für den üblicherweise vorliegenden Fall einer quadratischen Zustandsdichte kann die Phononenstreufunction $S_{\text{vib}}(Q, \omega)$ durch Anwenden der Einphononennäherung [Lov1984] analytisch berechnet werden. Man erhält für sie den durch Gleichung 2.28 auf Seite 17 gegebenen Ausdruck:

$$S_{\text{vib}}(Q, \omega) = \begin{cases} \left(\delta(\omega) + \frac{3k_{\text{B}}TQ^2}{2M\omega_{\text{D}}^3} \right) \exp\left(-\frac{3k_{\text{B}}TQ^2}{M\omega_{\text{D}}^2}\right) & \text{für } |\omega| \leq \omega_{\text{D}} \\ 0 & \text{für } |\omega| > \omega_{\text{D}} \end{cases}$$

Somit besteht sie für $|\omega| \leq \omega_{\text{D}}$ aus einer δ -Funktion und einem konstanten Untergrund. Hierbei ist ω_{D} die bereits in Gleichung 2.27 auf Seite 16 erwähnte Debye-Frequenz. Die gesamte Streufunktion $S(Q, \omega)$ erhält man schließlich durch Faltung

mit der Diffusionsstreuungsfunktion $S_{\text{diff}}(Q, \omega)$. Hätte man in nanokristallinem Palladium also eine quadratische Zustandsdichte vorliegen, so ließe sich der Diffusionsanteil $S_{\text{diff}}(Q, \omega)$ sehr leicht von dem Anteil $S_{\text{vib}}(Q, \omega)$ durch Gitterschwingungen (Phononen) trennen.

Im Fall einer linearen Zustandsdichte, wie man sie bei nanokristallinem Palladium findet, ist die Anwendung der Einphononennäherung aber nicht mehr gerechtfertigt. Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 gezeigt wurde, ist der Debye-Waller-Faktor (siehe Gleichung 2.30 auf Seite 17) für eine lineare Zustandsdichte gleich null. In diesem Fall treten also keine Nullphononenprozesse mehr auf sondern nur noch Multiphononenprozesse beliebig hoher Ordnung. Ebenso wird sich in Abschnitt 4.4 zeigen, dass diese Multiphononenprozesse zu einem hohen Intensitätsbeitrag mit dem Aussehen einer quasielastischen Verbreiterung (siehe Abbildung 4.6 auf Seite 58) führen. Dies macht die Analyse der Streubeiträge durch Phononen und Wasserstoff-Diffusion sehr schwierig. Bei der Auswertung des ersten Neutronenstreuexperimentes zur Untersuchung der Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Palladium (siehe Abschnitt 4.1.1 auf Seite 47) ist der Streubeitrag durch Phononen mit einer linearen Zustandsdichte nicht berücksichtigt worden, so dass die Richtigkeit der in [Stuh1997, Jan1997b, Nat1996b] gefundenen Ergebnisse zweifelhaft ist. Dies äußerte sich auch schon damals dadurch, dass mit der Streuung allein durch Wasserstoff-Diffusion keine konsistente Erklärung aller Ergebnisse gefunden werden konnte.

Zur Überwindung des hier angesprochenen Problems wurde das in diesem Kapitel beschriebene Neutronenstreuexperiment durchgeführt. Bei diesem Experiment liegt die Idee zur Lösung des Problems darin, dass die Wasserstoff-Diffusion in Palladium bei sehr tiefen Temperaturen vollständig zum Erliegen kommt. Unterhalb einer bestimmten Temperatur hat man somit nur noch den Streubeitrag durch Phononen. Aus diesem Grund wurden in dem Experiment Neutronenstremessungen innerhalb eines sehr großen Temperaturbereichs durchgeführt. Mit den Ergebnissen der Tieftemperaturmessungen hofft man ausreichend Informationen über den Phononenbeitrag zu gewinnen, so dass man dann auch in der Lage sein wird, die bei höheren Temperaturen einsetzende Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Palladium untersuchen zu können.

4.3. Experiment

In dem hier beginnenden Abschnitt werden experimentelle Details zu den Proben und der Durchführung der Neutronenstremessungen erläutert. Des weiteren werden auch experimentelle Ergebnisse vorgestellt.

4.3.1. Probeneigenschaften

Die Probe für dieses Experiment bestand aus 16 nanokristallinen Palladium-Plättchen. Diese Plättchen wurden unter gleichen Bedingungen (mittels Edalgaskondensation, siehe Abschnitt 2.3.2 auf Seite 23) hergestellt, wie jene Plättchen, die für das in Kapitel 3 beschriebene Neutronenkleinwinkelstreuexperiment verwendet wurden. Somit sind sie mit diesen sowohl von ihren Abmessungen als auch von ihrer Reinheit weitestgehend identisch. Die Gesamtmasse aller Plättchen betrug 5,4 g. Die aus Röntgendiffraktionsmessungen mit der Scherrerformel (siehe Abschnitt 3.2.1 auf Seite 27) berechneten Kornradien lagen bei allen Plättchen unter 40 nm. Für die Wasserstoff-Dotierung und die anschließenden Neutronenstreuexperimente wurden die Plättchen direkt nach ihrer Herstellung in einen Probenbehälter aus Aluminium eingebaut. Gleichzeitig wurde damit auch eine Oxidation der Plättchenoberfläche verhindert. Innerhalb des Probenbehälters waren sie übereinander gestapelt und besaßen eine Neigung von 20° gegenüber dem Behälterboden. Dadurch konnten sie dem einfallenden Neutronenstrahl eine größere Bestrahlungsfläche anbieten.

Die Wasserstoff-Dotierung der Probe erfolgte aus der Gasphase mit dem in Abschnitt 2.2.1 auf Seite 18 beschriebenen Verfahren. Dabei wurde die nanokristalline Probe mit einer Wasserstoff-Konzentration von 3,4 at% versehen. Eine zylinderförmige Vergleichsprobe (Durchmesser: 9 mm, Länge: 40 mm, Masse: 30,2 g) aus grob-polykristallinem Palladium wurde ebenfalls in einen baugleichen Probenbehälter eingebaut und erhielt eine Wasserstoff-Dotierung von 1,4 at%.

4.3.2. Neutronenstreuung

Für die Messungen zu diesem Experiment (ILL-Experimentnr.: 7-02-55, April 1999) wurde das Flugzeit-Spektrometer IN6 am ILL (siehe Abschnitt 2.1.2 auf Seite 7 und [ILL1994, IN6]) in Grenoble verwendet. Es wurden Messungen in einem Temperaturbereich zwischen 2 K und 290 K durchgeführt. Der Q -Bereich erstreckte sich von $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ bis 2 \AA^{-1} . Die zur Messung verwendeten Neutronen besaßen eine Wellenlänge von $5,1 \text{ \AA}$.

4.3.3. Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 4.4 auf Seite 56 zeigt in zwei Diagrammen die Neutronenstreuenspektren der nanokristallinen Probe (gefüllte Quadrate) und der grob-polykristallinen Probe (offene Kreise) bei einem Q von $0,6 \text{ \AA}^{-1}$. Aufgetragen ist in den beiden Diagrammen die auf die Monitorzählrate normierte Intensität über den Flugzeitkanälen. Die in gleicher Weise dargestellten Neutronenstreuenspektren bei einem größeren Q von

$1,6 \text{ \AA}^{-1}$ sind in den beiden Diagrammen der Abbildung 4.5 auf Seite 57 zu sehen. Der elastische Peak liegt in allen vier Diagrammen bei Kanalnummer 316. Die oberen Diagramme in den beiden Abbildungen zeigen die Daten bei einer Temperatur von 290 K. In den unteren Diagrammen sind die Daten der nanokristallinen Probe bei einer Temperatur von 100 K und die der grob-polykristallinen Probe bei einer Temperatur von 150 K dargestellt.

Obwohl sich bei der Messung der grob-polykristallinen Probe deutlich mehr Wasserstoff im Strahl befand als bei der Messung der nanokristallinen Probe, zeigen die Daten der nanokristallinen Probe in allen vier Diagrammen eine größere quasielastische Verbreiterung als die Daten der grob-polykristallinen Probe. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den vorangegangenen Experimenten (siehe Abschnitt 4.1.1 auf Seite 47 und Abschnitt 4.1.2 auf Seite 48). Weiterhin sieht man, dass sich mit größer werdender Temperatur und größer werdendem Q auch die quasielastische Verbreiterung der nanokristallinen Probe vergrößert.

4.4. Datenmodellierung

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie auch ohne Anwendung der Einphononennäherung die Neutronenstreudaten aus Messungen bei tiefen Temperaturen mittels Fast-Fourier-Transformation der intermediären Phononenstreuungsfunktion $S_{\text{vib}}(Q, t)$ modelliert werden können.

Wie bereits erwähnt, kommt die Diffusion des Wasserstoffs bei sehr tiefen Temperaturen zum Erliegen. Somit sollte sich die inelastische Streuintensität bei tiefen Temperaturen auf Streuung durch Phononen zurückführen lassen. Nahe der elastischen Linie, also bei sehr kleinen Frequenzen ω , ist die Bedingung $k_B T \gg \hbar \omega$ auch noch für sehr tiefe Temperaturen T erfüllt. Der Phononenstreubeitrag im Fall einer linearen Zustandsdichte (siehe Gleichung 2.29 auf Seite 17) kann dann, wie folgt, mit der durch Gleichung 2.31 auf Seite 17 gegebenen intermediären Phononenstreuungsfunktion $S_{\text{vib}}(Q, t)$ beschrieben werden.

$$S_{\text{vib}}(Q, t) = e^{-K C} (\omega_{\text{lin}} t)^{-K} e^{K \text{Ci}(\omega_{\text{lin}} t)} \quad \text{mit } K = \frac{2 Q^2 k_B T}{M_H \omega_{\text{lin}}^2} \quad (4.4)$$

In der obigen Gleichung steht C für die Eulersche-Konstante. M_H ist die Masse der schwingenden Wasserstoff-Atome und $\text{Ci}(\omega_{\text{lin}} t)$ ist der Integralkosinus. Die Größe ω_{lin} bezeichnet die in Gleichung 2.29 auf Seite 17 auftauchende Abschneidefrequenz der linearen Zustandsdichte. Sie wurde in dem Experiment, das in Abschnitt 4.1.2 ab Seite 48 beschrieben ist, für nanokristallines Palladium bestimmt. Aus Abbildung 4.3 auf Seite 51 ist zu entnehmen, dass der gefundene Wert für $\hbar \omega_{\text{lin}}$ bei etwa 12 meV liegt.

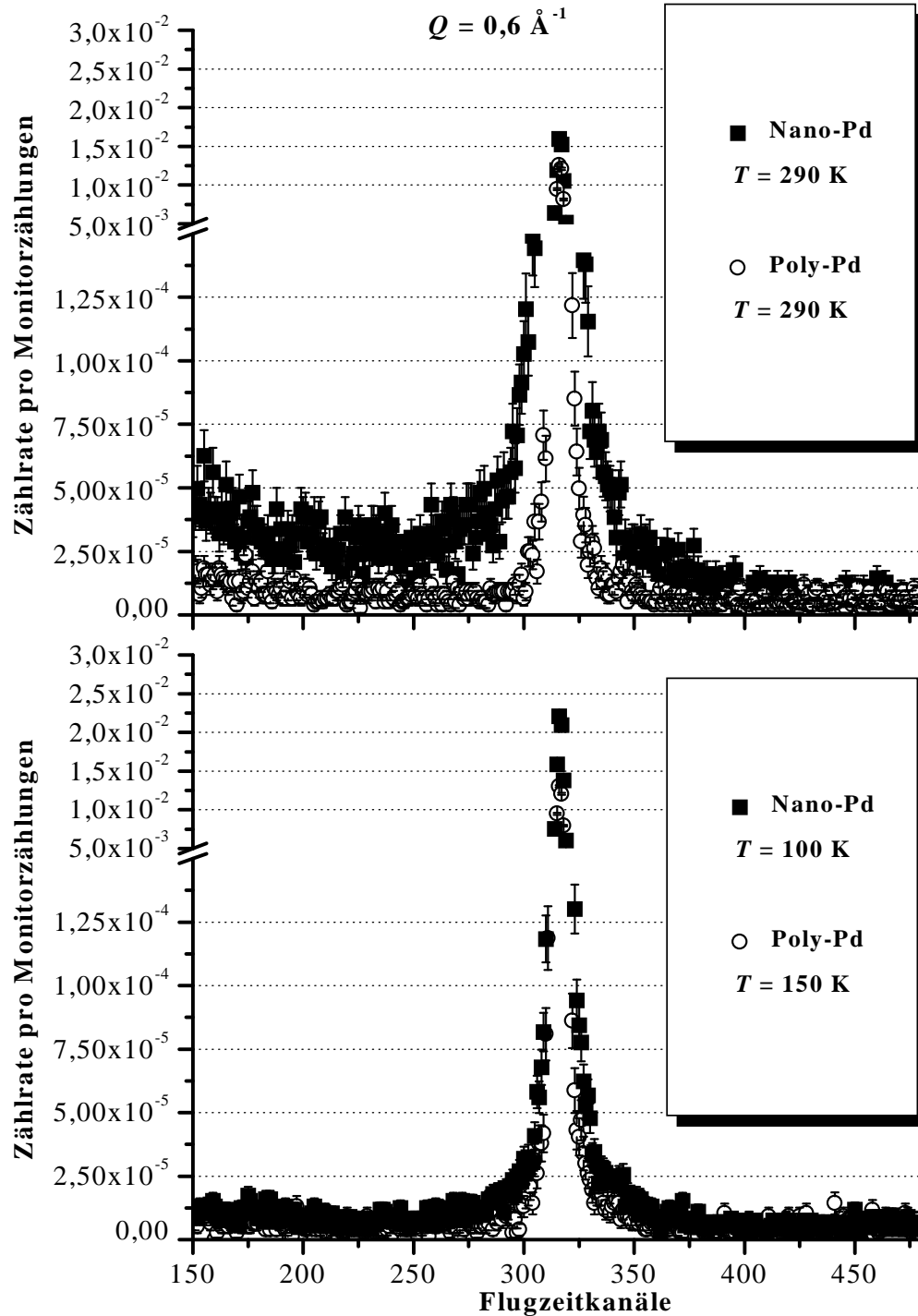


Abbildung 4.4.:

Auf die Monitorzählrate normierte Neutronenstreuenspektren von Wasserstoff-dotiertem nanokristallinem Palladium (gefüllte Quadrate) und Wasserstoff-dotiertem grob-polykristallinem Palladium (offene Kreise) bei $Q = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ und verschiedenen Temperaturen (oben 290 K, unten 100 K bzw. 150 K)

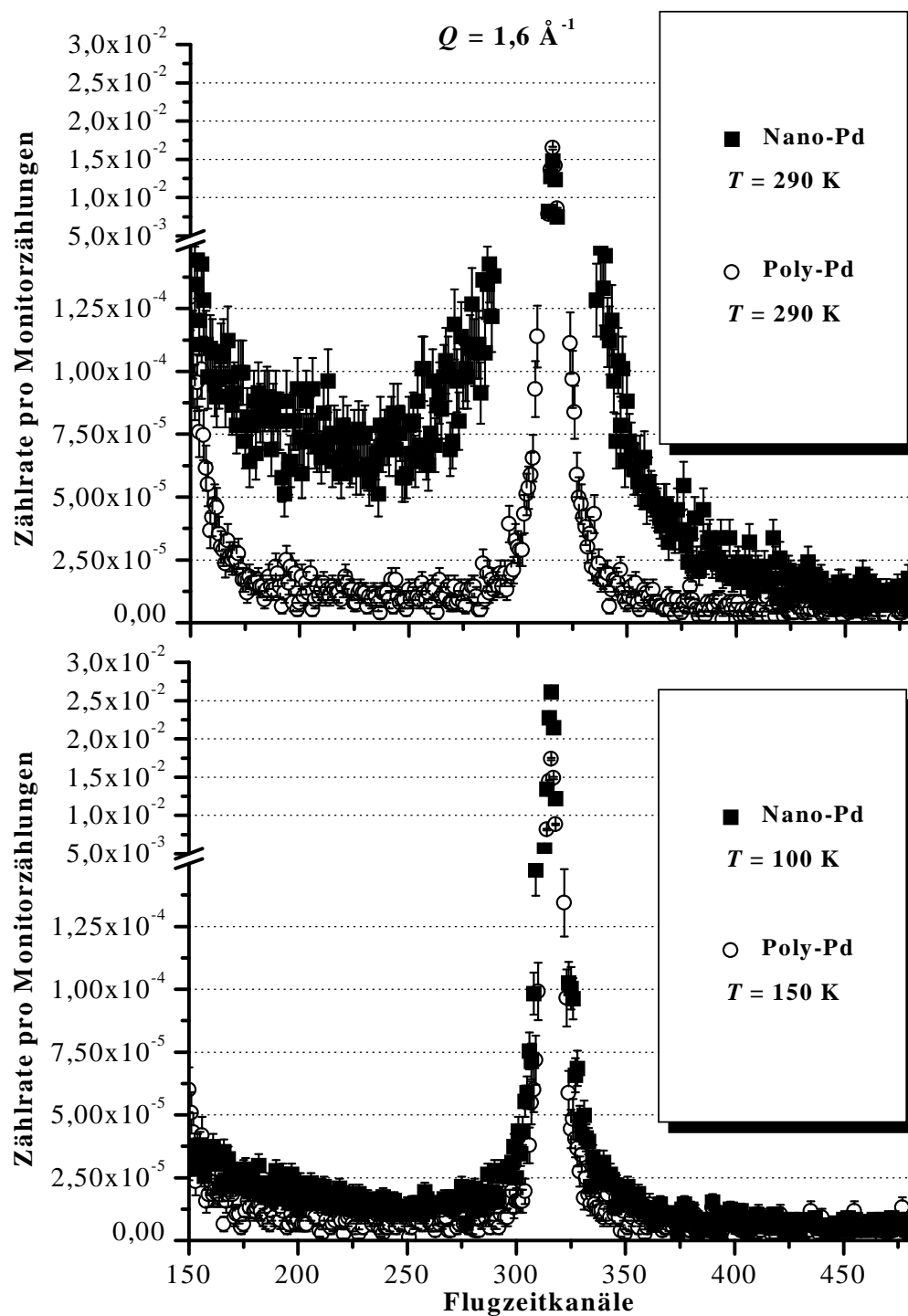


Abbildung 4.5.:

Auf die Monitorzählrate normierte Neutronenstreuenspektren von Wasserstoff-dotiertem nanokristallinem Palladium (gefüllte Quadrate) und Wasserstoff-dotiertem grob-polykristallinem Palladium (offene Kreise) bei $Q = 1,6 \text{ \AA}^{-1}$ und verschiedenen Temperaturen (oben 290 K, unten 100 K bzw. 150 K)

Mittels Fast-Fourier-Transformation wurden nun aus der durch Gleichung 4.4 auf Seite 55 gegebenen intermediären Phononenstreuungsfunktion $S_{\text{vib}}(Q, t)$ Phononenstreuungsfunktionen $S_{\text{lin}}(Q, \omega)$ für die Q -Werte $0,6 \text{ \AA}^{-1}$ und $1,6 \text{ \AA}^{-1}$ und die Temperaturen 100 K und 290 K berechnet. Das Ergebnis dieser Fast-Fourier-Transformationen zeigt Abbildung 4.6.

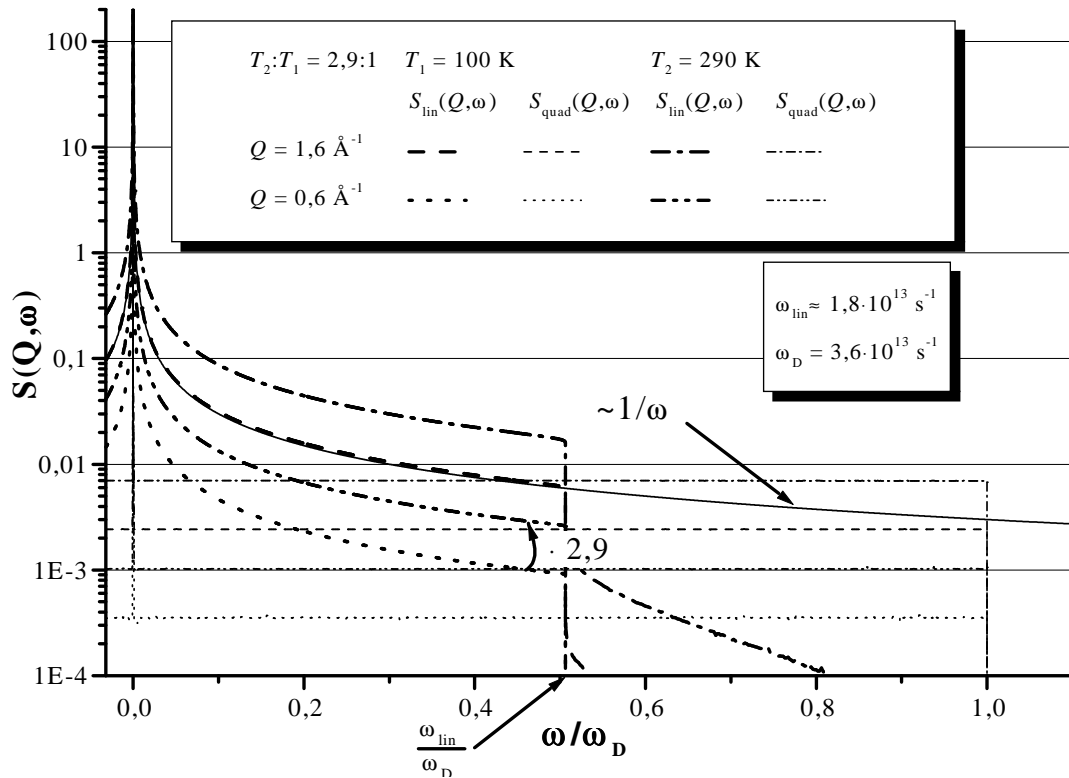


Abbildung 4.6.:

Mittels Fast-Fourier-Transformation berechnete Phononenstreuungsfunktionen bei zwei verschiedenen Q -Werten ($0,6 \text{ \AA}^{-1}$, $1,6 \text{ \AA}^{-1}$) und bei den Temperaturen 100 K und 290 K. $S_{\text{lin}}(\omega)$ gibt den Verlauf von Phononenstreuungsfunktionen mit einer linearen Zustandsdichte wieder. Die Abschnidefrequenz ω_{lin} der linearen Zustandsdichte lag bei ungefähr $1,8 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. $S_{\text{quad}}(\omega)$ zeigt Phononenstreuungsfunktionen mit quadratischer Zustandsdichte. Die Debye-Frequenz ω_D der quadratischen Zustandsdichte hatte den Wert $3,6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Die Phononenstreuungsfunktionen sind über $\frac{\omega}{\omega_D}$ aufgetragen. Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf einer Funktion, die proportional zu $\frac{1}{\omega}$ ist.

Sie zeigt Phononenstreuungsfunktionen $S_{\text{lin}}(Q, \omega)$ für eine lineare Zustandsdichte mit einer Abschnidefrequenz $\omega_{\text{lin}} \approx 1,8 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ und Phononenstreuungsfunktionen $S_{\text{quad}}(Q, \omega)$ für eine quadratische Zustandsdichte mit der Debye-Frequenz von Palladium ($\omega_{\text{D}} = 3,6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Die Funktionen sind über $\frac{\omega}{\omega_{\text{D}}}$ aufgetragen. Wie bereits in Abschnitt 4.2 auf Seite 52 erwähnt, besteht das Ergebnis im Fall einer quadratischen Zustandsdichte aus einer Delta-Funktion plus einem konstanten Untergrund. Die Phononenstreuungsfunktionen $S_{\text{lin}}(\omega)$ für eine lineare Zustandsdichte zeigen nahe der elastischen Linie eine höhere Intensität als die Phononenstreuungsfunktionen $S_{\text{quad}}(\omega)$ für eine quadratische Zustandsdichte. Auch die in den Abbildungen 4.4 auf Seite 56 und 4.5 auf Seite 57 dargestellten Messdaten von nanokristallinem Palladium zeigen nahe der elastischen Linie eine deutlich höhere Intensität als die Messdaten von grob-polykristallinem Palladium. Weiter sieht man in Abbildung 4.6, dass diese Intensitätserhöhung der Phononenstreuungsfunktionen für eine lineare Zustandsdichte das Aussehen einer quasielastischen Verbreiterung besitzt, wie sie durch Diffusion entsteht. Dieser Sachverhalt erschwert die Untersuchung der Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Palladium erheblich. Der Verlauf der Phononenstreuungsfunktionen für eine lineare Zustandsdichte ist fast identisch mit dem Verlauf einer Funktion, die proportional zu $\frac{1}{\omega}$ ist.

Bei sämtlichen dargestellten Phononenstreuungsfunktionen beobachtet man eine Intensitätszunahme mit steigendem Q und mit steigender Temperatur T für Frequenzen, die geringfügig von der elastischen Linie abweichen. Diese Intensitätszunahme geht zu Lasten der elastischen Intensität und der Intensität bei ganz extrem kleinen Frequenzen, so dass $\int_{-\infty}^{\infty} S(Q, \omega) d\omega = 1$ gültig ist. Eine genauere Betrachtung von Abbildung 4.6 zeigt, dass das Intensitätsverhältnis der Phononenstreuungsfunktionen für die Temperaturen T_2 und T_1 bei einem beliebigen Q -Wert ungefähr gleich dem Verhältnis der Temperaturen $T_2 : T_1 = 2,9 : 1$ ist. Dieses Ergebnis findet man sowohl bei den Phononenstreuungsfunktionen $S_{\text{lin}}(\omega)$ für eine lineare Zustandsdichte als auch bei den Phononenstreuungsfunktionen $S_{\text{quad}}(\omega)$ für eine quadratische Zustandsdichte. Folglich ist die inelastisch durch Phononen gestreute Intensität proportional zur Temperatur.

Für den Fall einer quadratischen Zustandsdichte und hoher Temperaturen kann dieser Sachverhalt auch analytisch gezeigt werden. Nach [Lov1984] ist die inelastisch durch Phononen gestreute Intensität für eine quadratische Zustandsdichte proportional zum Bosefaktor $n(\omega) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right) - 1 \right]^{-1}$. Bei hohen Temperaturen gilt $k_{\text{B}}T \gg \hbar\omega$ und der Bosefaktor kann näherungsweise durch $n(\omega) = \frac{k_{\text{B}}T}{\hbar\omega}$ beschrieben werden. Demnach ist dann auch die inelastisch durch Phononen gestreute Intensität proportional zur Temperatur T .

4.5. Ergebnisse einer vorläufigen Auswertung

In dem hier beginnenden Abschnitt werden Ergebnisse einer vorläufigen Auswertung präsentiert. Bei dieser Auswertung wurde überprüft, ob bei sehr tiefen Temperaturen die im Experiment gemessene inelastische Intensität proportional zur Temperatur ist. Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, sollte dies der Fall sein, falls keine Wasserstoff-Diffusion stattfindet und die inelastisch gestreute Intensität nur durch Phononen erzeugt wird.

Zuerst wurden bei dieser Auswertung von der auf die Monitorzählrate normierten Intensität ein konstanter Untergrund abgezogen. Dieser konstante Untergrund repräsentiert einen von der Temperatur unabhängigen Untergrund, der auch als *Hallenuntergrund* bezeichnet wird. Er wurde aus dem inelastischen Untergrund der 2 K Messung bestimmt, bei der so gut wie keine Energiegewinnprozesse mehr stattfinden.

Um schließlich zu überprüfen ob die gemessene Intensität proportional zur Temperatur ist, wurden die Daten der Messungen dann auf 100 K normiert. Dabei wurde die Intensität jedes einzelnen Zeitkanals mit folgendem Faktor multipliziert wurde:

$$I_{x100} = I_x \cdot \frac{100 \text{ K}}{T_x} \quad (4.5)$$

In dieser Gleichung ist I_{x100} die auf 100 K normierte Intensität eines bestimmten Zeitkanals. I_x ist die bei der Temperatur T_x gemessene Intensität dieses Zeitkanals. Eine grafische Darstellung der Messdaten unterhalb von 130 K, die auf die oben beschriebene Weise auf 100 K normiert wurden, zeigt Abbildung 4.7 auf Seite 61. Aufgetragen ist in dieser Grafik die auf 100 K und Monitorzählrate normierte Intensität über den Flugzeitkanälen.

Wie man dieser Abbildung entnehmen kann, werden die Daten bei den unterschiedlichen Temperaturen durch die Normierung sehr gut zur Deckung gebracht. Somit ist gezeigt, dass die inelastisch gestreute Intensität der Tieftemperaturmessungen proportional zur Temperatur ist. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass bei tiefen Temperaturen tatsächlich noch keine Wasserstoff-Diffusion stattfindet und die inelastisch gestreute Intensität ausschließlich durch Phononen verursacht wird.

Das Ergebnis der Normierung für die Messungen bei 160 K, 200 K und 230 K ist in Abbildung 4.8 auf Seite 61 zu sehen. Sie zeigt auch eine Auftragung der auf 100 K und Monitorzählrate normierten Intensität über den Flugzeitkanälen. Die dicke durchgezogene Linie gibt den Kurvenverlauf der Messung bei 100 K wieder. Doch die Daten dieser Temperaturen können durch die Normierung nicht mit der dicken durchgezogenen Linie zur Deckung gebracht werden. Dies deutet daraufhin,

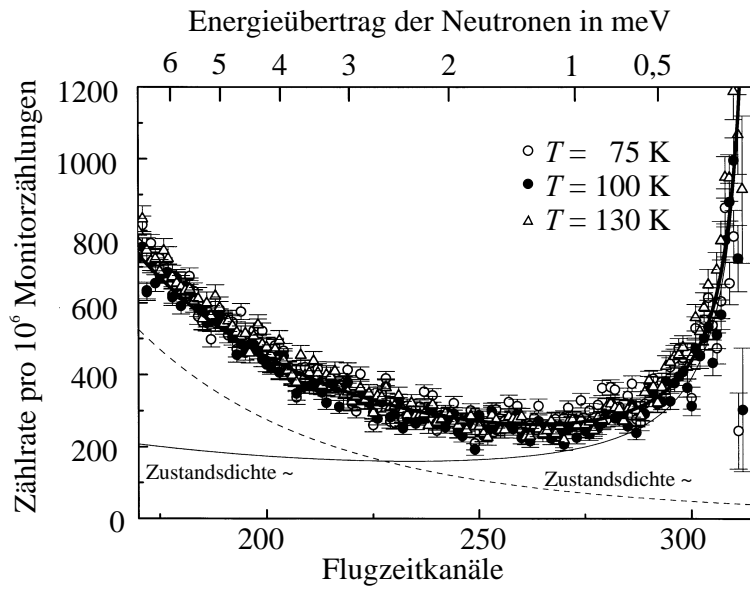


Abbildung 4.7.:

Auf 100 K und Monitorzählrate normierte Intensität der Messungen unterhalb von 130 K (aus [Stuh2000]).

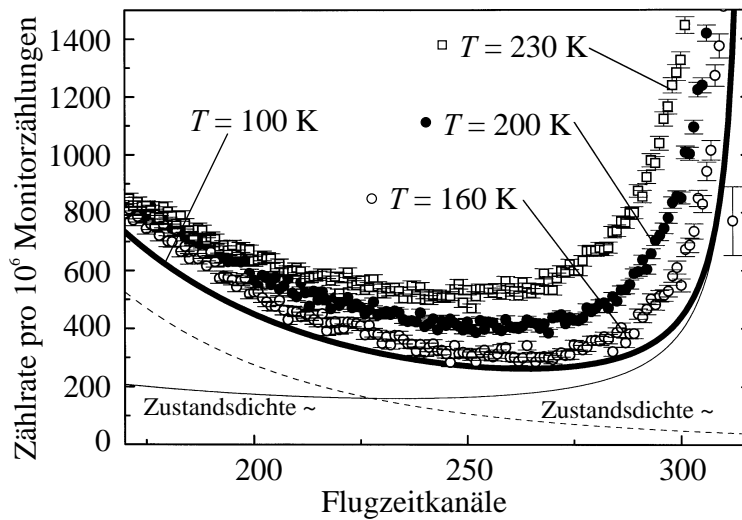


Abbildung 4.8.:

Auf 100 K und Monitorzählrate normierte Intensität der Messungen oberhalb von 130 K (aus [Stuh2000]).

dass oberhalb von 130 K ein zusätzlicher Beitrag zur inelastisch gestreuten Intensität vorhanden ist. Möglicherweise ist dies der Beitrag durch die Diffusion des Wasserstoffs, die bei höheren Temperaturen einsetzt.

4.6. Ausblick

Eine endgültige Auswertung des hier beschriebenen Experiments war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr möglich. Der nun folgende Abschnitt gibt deshalb noch einen Überblick über die weitere geplante Auswertung.

Aufgrund der Beobachtungen im vorangegangenen Abschnitt ist zunächst eine Auswertung der Messungen bei Temperaturen bis 130 K geplant. Falls die Schlussfolgerungen aus der vorläufigen Auswertung richtig sind, muss bei diesen tiefen Temperaturen noch kein Streubeitrag durch Wasserstoff-Diffusion mitberücksichtigt werden. Somit sollte sich die gemessene Intensität durch eine Phononenstreuungsfunktion $S_{\text{vib}}(Q, \omega)$ mit linearer Zustandsdichte beschreiben lassen. Die Phononenstreuungsfunktion $S_{\text{vib}}(Q, \omega)$ kann, wie bereits gezeigt, durch Fast-Fourier-Transformation aus der in Gleichung 4.4 auf Seite 55 gegebenen intermediären Phononenstreuungsfunktion $S_{\text{vib}}(Q, t)$ berechnet werden.

Liefert die Auswertung der Messdaten bis 130 K mit diesem Modell sinnvolle Ergebnisse, so können dann auch die Messdaten oberhalb von 130 K ausgewertet werden. Die inkohärente Streufunktion für diese Messdaten ist dann wie folgt gegeben:

$$S(Q, \omega) = S_{\text{vib}}(Q, \omega) \otimes S_{\text{diff}}(Q, \omega) \quad (4.6)$$

$$= \mathcal{FFT} \{S_{\text{vib}}(Q, t) \cdot S_{\text{diff}}(Q, t)\} \quad (4.7)$$

Hierbei ist $S_{\text{diff}}(Q, \omega)$ wieder die Diffusionsstreuungsfunktion und $S_{\text{vib}}(Q, \omega)$ die Phononenstreuungsfunktion. Anhand der Gleichungen 4.6 und 4.7 sieht man, dass die inkohärente Streufunktion $S(Q, \omega)$ statt durch Faltung der beiden Streufunktionen $S_{\text{vib}}(Q, \omega)$ und $S_{\text{diff}}(Q, \omega)$ auch durch Fast-Fourier-Transformation des Produktes der beiden intermediären Streufunktionen $S_{\text{vib}}(Q, t)$ und $S_{\text{diff}}(Q, t)$ berechnet werden kann. Lassen sich die Daten bei Temperaturen bis 130 K mit der durch Gleichung 4.4 gegebenen intermediären Phononenstreuungsfunktion $S_{\text{vib}}(Q, t)$ beschreiben, so muss für die Auswertung der Daten oberhalb von 130 K noch eine geeignete intermediäre Diffusionsstreuungsfunktion $S_{\text{diff}}(Q, t)$ für die Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Palladium gefunden werden.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden

- kontrastvariierte Neutronenkleinwinkelstreuexperimente zur Mikrostrukturuntersuchung von nanokristallinem Palladium

und

- zeitaufgelöste Neutronenstreuexperimente zur Untersuchung der Wasserstoff-Diffusion und niederfrequenter Schwingungen in nanokristallinem Palladium

vorge stellt.

Die folgenden Abschnitte fassen die wichtigsten Ergebnisse zusammen.

5.1. Mikrostrukturuntersuchung von nanokristallinem Palladium mittels kontrastvariierte r Neutronenkleinwinkelstreuung

Zur Mikrostrukturuntersuchung von nanokristallinem Palladium wurde ein kontrastvariiertes Neutronenkleinwinkelstreuexperiment durchgeführt. Die Kontrastvariation erfolgte hierbei durch gezielte Dotierung zweier Proben mit Wasserstoff und Deuterium. Durch die Kontrastvariation konnte der Informationsgehalt im Vergleich zu vorangegangenen Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten [Jor1989, San1993, Wag1991] an nanokristallinen Materialien deutlich erhöht werden.

Mit beiden Proben wurden Neutronenstremessungen im Wasserstoff-dotierten, im Deuterium-dotierten und im undotierten Zustand bei Konzentrationen unterhalb von 4 at% durchgeführt. Zusätzlich wurden an einer der beiden Proben auch noch Neutronenstremessungen bei höheren Deuterium-Konzentrationen von 10,0 at% und 39,3 at% vorgenommen. Bei diesen hohen Konzentrationen befindet sich Palladium im Zwei-Phasen-Gebiet, so dass die Probe im Vergleich zu den Messungen bei niedrigen Konzentrationen strukturell verändert war. Deshalb konnten die

Messdaten bei hohen Konzentrationen nicht mit dem gleichen Modell ausgewertet werden, das für die Auswertung der Messdaten bei niedrigen Konzentrationen verwendet wurde. Für die Auswertung der Messdaten bei hohen Konzentrationen musste ein Modell entwickelt werden, das die strukturellen Veränderungen in der Probe berücksichtigt.

Zur Modellierung der gemessenen differentiellen Wirkungsquerschnitte bei niedrigen Konzentrationen unterhalb von 4 at% wurde angenommen, dass sich der von den Körnern erzeugte Streubeitrag durch kugelförmige Körner beschreiben lässt, deren Radien eine logarithmische Normalverteilung besitzen. Zur Modellierung der Korngrenzen wurde angenommen, dass diese kugelförmigen Körner zusätzlich noch von Kugelschalen konstanter Dicke und geringerer Palladium-Dichte umgeben sind. Ein weiterer Streubeitrag, der von ausgedehnten Heterogenitäten wie z.B. Hohlräumen herrührt, konnte mit einem Porod-Gesetz beschrieben werden. Schließlich wurde noch ein konstanter Untergrund als dritter Beitrag berücksichtigt.

Das hier beschriebene Modell mit seinem Satz an Fitparametern wurde für jede Probe simultan an die Daten der Wasserstoff-dotierten Probe, der Deuterium-dotierten Probe und der undotierten Probe angepasst. Auf diese Weise konnte der mittlere Kornradius, die Korngrenzendicke und die Palladium-Dichte in den Korngrenzen ermittelt werden (siehe Tabelle 3.2 auf Seite 42). Auch die lokale Wasserstoff- bzw. Deuterium-Konzentration in den Körnern und den Korngrenzen konnte so bestimmt werden (siehe Tabelle 3.1 auf Seite 30). Dabei zeigte sich, dass sich der Wasserstoff und das Deuterium bei niedrigen Konzentrationen fast ausschließlich in den Korngrenzen anlagert. Dies bestätigt vorangegangene Arbeiten [Stuh1995, Muet1987], die unter Verwendung anderer Methoden ebenfalls zu diesem Ergebnis gelangt sind. Auch die mittleren Konzentrationen, die bei diesen Fits bestimmt wurden, stimmen recht gut mit den gasvolumetrisch ermittelten Werten überein. Schließlich findet man auch eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den röntgen-diffraktometrisch bestimmten Kornradien und den Kornradien, die durch Fitten bestimmt wurden.

Wie bereits erwähnt, befindet sich Palladium bei Deuterium-Konzentrationen von 10,0 at% und 39,3 at% im Zwei-Phasen-Gebiet. Deshalb wurde für die Auswertung der Messdaten bei diesen hohen Deuterium-Konzentrationen ein Modell entwickelt, das die durch die hohe Deuterium-Konzentration verursachten Strukturänderungen in der Probe berücksichtigen sollte. Mit diesem Modell für nanokristallines Palladium im Zwei-Phasen-Gebiet konnte jedoch keine zufriedenstellende Beschreibung der Messdaten gefunden werden. Somit genügt das hier entwickelte Modell immer noch nicht den Erfordernissen, um ein so kompliziertes System wie nanokristallines Palladium im Zwei-Phasen-Gebiet beschreiben zu können.

Sämtliche Neutronenstreuemessungen des hier beschriebenen Experiments wurden mit dem Neutronenkleinwinkelstreuinstrument D22 (siehe Abschnitt 2.1.2 auf

Seite 6 und [ILL1994,D22]) am Institut Laue-Langevin in Grenoble bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Q -Bereich der Messungen erstreckte sich von 10^{-3} \AA^{-1} bis $0,4 \text{ \AA}^{-1}$.

5.2. Wasserstoff-Diffusion und niederfrequente Schwingungen in nanokristallinem Palladium

Aufgrund des größeren Volumenanteils an Korngrenzen in nanokristallinem Palladium im Vergleich zu grob-polykristallinem Palladium ist das Schwingungsverhalten in nanokristallinem Palladium verändert. Auch die Wasserstoff-Diffusion in nanokristallinem Palladium sollte durch den größeren Volumenanteil an Korngrenzen verändert sein. Deshalb wurde mit einem zeitaufgelösten Neutronenstreuexperiment sowohl die Wasserstoff-Diffusion als auch die niederfrequenten Schwingungen in Wasserstoff-dotiertem nanokristallinen Palladium untersucht. Bei diesem Experiment wurden Messungen an Wasserstoff-dotiertem nanokristallinen Palladium und zusätzliche Vergleichsmessungen an Wasserstoff-dotiertem grob-polykristallinen Palladium in einem Temperaturbereich zwischen 2 K und 290 K durchgeführt. Die Wasserstoffkonzentration der nanokristallinen Probe betrug hierbei 3,4 at%, die der grob-polykristallinen Probe lag bei 1,4 at%.

In einem vorangegangenen Neutronenstreuexperiment konnte U. Stühr et al. [Stühr1998] zeigen, dass die Zustandsdichte in nanokristallinem Palladium bei niedrigen Frequenzen eine annähernd lineare ω -Abhängigkeit (siehe hierzu Abbildung 4.3 auf Seite 51) besitzt. Dieser Sachverhalt führt zu Problemen bei der Auswertung der Spektren des hier beschriebenen Experiments.

Durch die lineare Zustandsdichte kommt es zu einem Intensitätsbeitrag mit dem Aussehen einer quasielastischen Verbreiterung. Somit ist die quasielastische Verbreiterung bei Messungen an nanokristallinem Palladium nicht allein auf die Wasserstoff-Diffusion zurückzuführen, sondern auch auf niederfrequente Schwingungen. Das ähnliche Aussehen dieser beiden Beiträge erschwert ihre Analyse erheblich.

Zur Lösung des Problems kann jedoch ausgenutzt werden, dass die Diffusion des Wasserstoffs bei sehr tiefen Temperaturen zum Erliegen kommt. Die inelastisch gestreute Intensität einer Neutronenstreuung bei sehr tiefen Temperaturen sollte somit keinen Streubeitrag durch Wasserstoff-Diffusion enthalten und allein durch Gitterschwingungen (Phononen) erzeugt werden. Aus diesem Grund wurden in dem hier beschriebenen Experiment Neutronenstreuexperimente in einem sehr großen Temperaturbereich von 2 K bis 290 K durchgeführt. Aus den Messungen bei tiefen Temperaturen hofft man schließlich so viele Informationen über den Streubeitrag

durch Gitterschwingungen zu erhalten, dass dann auch der bei höheren Temperaturen auftretende Streubeitrag durch Wasserstoff-Diffusion analysiert werden kann.

Auch wenn auf diese Weise aus den Neutronenstreuemessungen bei tiefen Temperaturen der Streubeitrag durch Wasserstoff-Diffusion eliminiert werden kann, ist die Auswertung dieser Daten nach wie vor problematisch. Denn aufgrund der linearen Zustandsdichte ist die üblicherweise anwendbare Einphononennäherung [Lov1984] nicht mehr gerechtfertigt. Für den üblicherweise vorliegenden Fall einer quadratischen Zustandsdichte hingegen ist die Einphononennäherung gerechtfertigt, und ein analytischer Ausdruck für die Phononenstreuungsfunktion kann dann unter deren Anwendung gefunden werden. In dieser Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass sich die Phononenstreuungsfunktion stattdessen auch numerisch mittels Fast-Fourier-Transformation der intermediären Phononenstreuungsfunktion bestimmen lässt. Auf diese Weise hofft man, aus der Auswertung der Messungen bei tiefen Temperaturen so viele Informationen über den Streubeitrag durch Gitterschwingungen zu erhalten, dass dann auch der bei höheren Temperaturen auftretende Streubeitrag durch Wasserstoff-Diffusion analysiert werden kann. Eine vollständige Auswertung der gemessenen Daten mit der hier vorgestellten Methode war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr möglich.

Sämtliche Neutronenstreuenspektren dieses Experiments wurden mit dem Flugzeitspektrometer IN6 am Institut Laue-Langevin in Grenoble aufgenommen. Der Q -Bereich, in dem diese Neutronenstreuemessungen durchgeführt wurden, erstreckte sich von $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ bis 2 \AA^{-1} .

Der Autor hofft mit dieser Arbeit einen Einblick in die Eigenschaften nanokristalliner Materialien und Anregungen für weitere Experimente zu deren Erforschung gegeben zu haben.

Die Ergebnisse des Kapitels 3 wurden bereits in [Stri2000a] und [Stri2000b] veröffentlicht.

Finanziert wurde diese Arbeit mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter der Projektnummer 03-WI5DAR-8.

Literaturverzeichnis

- [Ale1972] G. ALEFELD,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76** (1972) 746–755
- [Bac1977] GEORGE E. BACON:
Neutron Scattering in Chemistry,
Butterworths, London, 1977
- [Bee1988] M. BÉE:
Quasielastic Neutron Scattering,
Adam Hilger, Techno House, Redcliff Way, Bristol BS1 6NX, England,
1988
- [Bev1969] PHILIP R. BEVINGTON:
Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences,
McGraw-Hill, New York, 1969
- [Birr1984] R. BIRRINGER, H. GLEITER, H.-P. KLEIN und P. MARQUARDT,
Phys. Lett. **102A** (8) (1984) 365–369
- [Birr1988] R. BIRRINGER und H. GLEITER:
Encyclopedia of Materials Science, Band 1,
Pergamon, Oxford, 1988
- [Bogd1997] B. BOGDANOVIC,
J. All. Comp. **253-254** (1997) 1–9
- [D22] <http://www.ill.fr/YellowBook/D22>
- [East1993] J. A. EASTMAN, L. J. THOMPSON und B. J. KESTEL,
Phys. Rev. B **48** (1) (1993) 84–92
- [Fra1997] H. N. FRASE, L. J. NAGEL, J. L. ROBERTSON und B. FULTZ,
Philos. Mag. B **75** (1997) 335
- [Ful1995] B. FULTZ, L. ANTHONY, L. J. NAGEL, R. M. NICKLOW und
S. SPOONER,
Phys. Rev. B **52** (1995) 3315

- [Ful1996] B. FULTZ, J. L. ROBERTSON, T. A. STEPHENS, L. J. NAGEL und S. SPOONER,
J. Appl. Phys. **79** (1996) 8318
- [Ful1997] B. FULTZ, C. C. AHN, E. E. ALP, W. STUHRHAHN und T. S. TOELLNER,
Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 937
- [Gho1989] R. E. GHOSH:
Report 89GHO2T,
ILL, Grenoble, 1989
- [Gla1982] GLATTER C., KRATKY O.:
Small-Angle Scattering,
Academic Press, 111 Fifth Avenue, New York, New York 10003, 1982
- [Glei1991a] H. GLEITER,
Phys. Bl. **47** (8) (1991) 753
- [Glei1991b] H. GLEITER,
Makromol. Chem., Macromol. Symp. **50** (1991) 171–182
- [Glei2000] H. GLEITER,
Acta mater. **48** (2000) 1–29
- [Gra1866] T. GRAHAM,
Phil. Trans. Roy. Soc. **156** (1866) 399
- [Gran1976] C. G. GRANQVIST und R. A. BUHRMANN,
J. Appl. Phys. **47** (1976) 2200
- [Hov1954] L. VAN HOVE,
Phys. Rev. **95** (1954) 249–262
- [Hug1986] R. O. HUGHES, S. D. SMITH, C. S. PANDE, H. R. JOHNSON und R. W. ARMSTRONG,
Scripta Metall. **20** (1986) 93
- [Hui1996] J. N. HUIBERT, R. GRIESSEN, J. H. RECTOR, R. J. WIJNGAARDEN, J. P. DEKKER, D. G. DE GROOT und N. J. KOEMAN,
Nature **380** (1996) 281
- [ILL] <http://www.ill.fr>
- [ILL1994] IBEL, KONRAD (Hrsg.):
Guide to Neutron Research Facilities at the ILL,
Institut Laue - Langevin, B. P. 156, F-38042 Grenoble Cedex 9, 1994
- [ILL2000] R. GHOSH:
SANS Data Treatment,
http://www.ill.fr/data_treat/sanstreat.html, 2000

-
- [IN6] <http://www.ill.fr/YellowBook/IN6>
- [Jan1997a] S. JANSSEN, J. WAGNER, H. NATTER, J. PREWO, R. RUPP, J. LÖFFLER, H. ECKERLEBE, R. MAY, G. MEIER und R. HEMPELMANN,
Nanostruct. Mater. **9** (1997) 327–330
- [Jan1997b] S. JANSSEN, H. NATTER, R. HEMPELMANN, T. STRIFFLER, U. STUHR, H. WIPF, H. HAHN und J. C. COOK,
NanoStruct. Mater. **9** (1997) 579
- [Jor1989] E. JORRA, H. FRANZ, J. PEISL, G. WALLNER, W. PETRY, R. BIRRINGER, H. GLEITER und T. HAUBOLD,
Philos. Mag. B **60** (1989) 159–168
- [Kara1998] A. KARA und T. S. RAHMANN,
Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 1453
- [Kit1988] CH. KITTEL:
Einführung in die Festkörperphysik,
R. Oldenbourg Verlag GmbH, München, 1988
- [Koch1993] C. C. KOCH,
Nanostruct. Mater. **2** (1993) 109–129
- [Kos1979] KOSTORZ G. in G. KOSTORZ (Hrsg.):
Neutron Scattering, Band 15 der Reihe *Treatise on Materials Science and Technology*, Seiten 227–236,
Academic Press, 111 Fifth Avenue, New York, New York 10003, 1979
- [Lov1984] STEPHEN W. LOVESEY:
Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Band 1,
Oxford University Press, Walton Street, Oxford OX2 6DP, 1984
- [Muet1987] T. MÜTSCHLE und R. KIRCHHEIM,
Scripta Metal. **21** (1987) 135
- [Nat1996a] H. NATTER, T. KRAJEWSKI und R. HEMPELMANN,
Bericht der Bunsengesellschaft : Physical Chemistry. **100** (1996) 55–64
- [Nat1996b] H. NATTER, R. HEMPELMANN, T. STRIFFLER, U. STUHR, H. WIPF, J. COOK und H. HAHN:
Proc. 1st European Conference on Neutron Scattering (ECNS'96),
Interlaken, Oktober 1996
- [Pei1978a] H. PEISL in G. ALEFELD und J. VÖLKL (Hrsg.):
Hydrogen in Metals I, Band 28 der Reihe *Topics in Applied Physics*,
Seiten 69–70,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978

- [Pei1978b] H. PEISL,
Physik in unserer Zeit **9** (2) (1978) 37–45
- [Pol1986] C. POLITIS und W. L. JOHNSON,
J. Appl. Phys. **60** (1986) 1147
- [Por1951] G. POROD,
Kolloid-Z. **124** (1951) 83–114
- [Por1952] G. POROD,
Kolloid-Z. **125** (1952) 51
- [Pre1992] WILLIAM H. PRESS, SAUL A. TEUKOLSKY,
WILLIAM T. VETTERLING und BRIAN P. FLANNERY:
Numerical Recipes in Fortran 77,
Cambridge University Press, The Pitt Building, Trumpington Street,
Cambridge CB2 1RP, 2 Auflage, 1992
- [San1992] G. SANDROCK, S. SUDA und L. SCHLAPBACH:
Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Band 67 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Seiten 197–258,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992
- [San1993] P. G. SANDERS, J. R. WEERTMAN, J. G. BARKER und
R. W. SIEGEL,
Scrip. Metall. et Mat. **29** (1993) 91–96
- [Sch1972] R. SCHERM,
Ann. Phys. **7** (1972) 349–370
- [Schae1988] H. E. SCHAEFER, R. WÜRSCHUM, R. BIRRINGER und H. GLEITER,
J. Less-Com. Met. **140** (1988) 161–169
- [Scher1918] P. SCHERRER,
Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (26. September 1918) 98–100
- [Sea1992] VARLEY F. SEARS,
Neutron News **3** (3) (1992) 26–33
- [Sie1914] A. SIEVERTS,
Z. Phys. Chem. **88** (1914) 451–478
- [Sie1941] A. SIEVERTS und H. MORITZ,
Z. anorg. allg. Chem. **247** (1941) 124
- [Sie1997] R. W. SIEGEL,
Spektrum d. Wissenschaft (1997) 62–67
- [Stri2000a] T. STRIFFLER, U. STUHR, H. WIPF, H. HAHN und S. EGELHAAF,
Physica B **276-278** (2000) 880–881

-
- [Stri2000b] T. STRIFFLER, U. STUHR, H. WIPF, H. HAHN und S. EGELHAAF,
EPJ B **17** (2000) 245–251
 - [Stuh1992] U. STUHR:
Neutronenspektroskopische Untersuchungen der Diffusion und der optischen Schwingungsmoden von Wasserstoff in Metall-Wasserstoff-Systemen,
Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt Germany, 1992
 - [Stuh1995] U. STUHR, H. WIPF, T. J. UDOVIC, J. WEISSMÜLLER und
H. GLEITER,
Condensed Matter **7** (1995) 219
 - [Stuh1997] U. STUHR, T. STRIFFLER, H. WIPF, H. NATTER, B. WETTMANN,
S. JANSSEN, R. HEMPELMANN und H. HAHN,
J. Alloys and Comp. **253-254** (1997) 393–396
 - [Stuh1998] U. STUHR, H. WIPF, K. H. ANDERSEN und H. HAHN,
Phys. Rev. Lett. **81** (7) (1998) 1449–1452
 - [Stuh2000] U. STUHR,
in Vorbereitung
 - [Suz1995] K. SUZUKI und K. SUMIYAMA,
Mater. Trans. JIM **36** (1995) 188
 - [Swi1978] A. C. SWITENDICK in G. ALEFELD und J. VÖLKL (Hrsg.):
Hydrogen in Metals I, Band 28 der Reihe *Topics in Applied Physics*,
Seiten 101–129,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978
 - [Tra1995] J. TRAMPENAU, K. BAUSZUZ, W. PETRY und U. HERR,
Nanostruct. Mater. **6** (1995) 551
 - [Veh1997] H. VEHOFF in H. WIPF (Hrsg.):
Hydrogen in Metals III, Band 73 der Reihe *Topics in Applied Physics*,
Seiten 215–278,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1997
 - [Voel1978] J. VÖLKL und G. ALEFELD in G. ALEFELD und J. VÖLKL (Hrsg.):
Hydrogen in Metals I, Band 28 der Reihe *Topics in Applied Physics*,
Seiten 321–348,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978
 - [Wag1978] H. WAGNER in G. ALEFELD und J. VÖLKL (Hrsg.):
Hydrogen in Metals I, Band 28 der Reihe *Topics in Applied Physics*,
Seiten 5–51,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978

- [Wag1991] W. WAGNER, R. S. AVERBACK, H. HAHN, W. PETRY und A. WIEDENMANN,
J. Mater. Res. **6** (1991) 2193–2198
- [Wan1996] J. WANG, D. WOLF, S. R. PHILLPOT und H. GLEITER,
Philos. Mag. A **73** (1996) 517
- [Wick1978] E. WICKE, H. BRODOWSKY und H. ZÜCHNER in G. ALEFELD und J. VÖLKL (Hrsg.):
Hydrogen in Metals II, Band 29 der Reihe *Topics in Applied Physics*,
Seiten 73–155,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978
- [Wie1994] A. WIEDENMANN, A. STURM und H. WOLLENBERGER,
Materials Science and Engineering **A179/A180** (1994) 458–463
- [Wip1999] H. WIPF, M. DIETZ, D. ASLANIDIS, A. SERNEELS und W. VAN MOORLEGHEM:
Preparation and Characterization of NiTi SMA Powder with a Hydriding-Pulverization-Dehydriding Process,
In: *First European Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*, Antwerp Zoo, 5.-9. September 1999
- [Wol1995] D. WOLF, J. WANG, S. R. PHILLPOT und H. GLEITER,
Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 4686

A. Alternative Modellierung der Neutronenkleinwinkelstreuung von nanokristallinem Palladium

Mit dem in Abschnitt 3.4.1 auf Seite 36 vorgestellten Modell konnte bereits eine recht befriedigende Darstellung der Mikrostruktur von nanokristallinem Palladium gefunden werden. Trotzdem beschreibt dieses Modell die gemessenen Daten noch nicht perfekt, wie aus Abbildung 3.4 auf Seite 39 und Abbildung 3.5 auf Seite 40 ersichtlich ist. Um die Beschreibung der gemessenen Daten zu verbessern, wurden deshalb noch weitere Fits mit einem anderen Modell durchgeführt. Dieses Anhangkapitel stellt dieses andere Modell und die damit erzielten Ergebnisse vor.

In Kapitel 3 wurde der Intensitätsbeitrag durch ausgedehnte Heterogenitäten, wie Hohlräume, Dichtefluktuationen und Oberflächenrauhigkeit mit Hilfe des Porod-Gesetzes modelliert, das durch Gleichung 2.18 auf Seite 13 gegeben ist. Für das in diesem Anhangkapitel vorgestellte Modell wurde hingegen angenommen, dass sich die Hohlräume durch sehr dünne Platten unendlicher Ausdehnung mit einer Dickenverteilung $z(x)$ beschreiben lassen. Weiter wurde vorausgesetzt, dass die Dickenverteilung durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$z(x) = \frac{x}{\lambda^2} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad \text{mit} \quad \int_0^{\infty} z(x) dx = 1 \quad (\text{A.1})$$

In der obigen Verteilungsfunktion ist λ die wahrscheinlichste Dicke der Verteilung.

Mit diesen Annahmen erhält man für den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{HR}}}(Q)$ der Hohlräume die folgende modifizierte Version des Porod-Gesetzes:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{HR}}}(Q) = \frac{P}{Q^4 \left(1 + \left(\frac{\Sigma}{2Q}\right)^2\right)} \quad (\text{A.2})$$

Hierbei ist P wieder die Porodkonstante, wie sie in Gleichung 2.18 definiert ist, und Σ ist die Oberfläche der Platten pro Volumen. Zwischen Σ und λ besteht folgender Zusammenhang: $\Sigma = \frac{2}{\lambda}$. Für $\frac{\Sigma}{2Q} \ll 1$ ergibt Gleichung A.2 wieder das Porod-Gesetz, Gleichung 2.18.

Nimmt man weiter an, dass der Beitrag durch Dichtefluktuationen und Oberflächenrauigkeit nach wie vor mit dem bekannten Porod-Gesetz, beschrieben werden kann, so ergibt sich jetzt für den gesamten differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{AH}}}(Q)$ durch ausgedehnte Heterogenitäten der folgende Ausdruck:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{AH}}}(Q) = \frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{DF}}}(Q) + \frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{HR}}}(Q) \quad (\text{A.3})$$

$$= \frac{P_{\text{DF}}}{Q^4} + \frac{P_{\text{HR}}}{Q^4 \left(1 + \left(\frac{\Sigma}{2Q}\right)^2\right)} \quad (\text{A.4})$$

Für sehr kleine Σ geht die obige Gleichung wieder über in: $\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{AH}}}(Q) = \frac{P_{\text{DF}} + P_{\text{HR}}}{Q^4}$, was dem bekannten Porod-Gesetz entspricht. In Abhängigkeit von den Größen P_{DF} , P_{HR} und Σ zeigt die Funktion $\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{AH}}}(Q)$ bei kleinen Q -Werten eine Q^{-2} -Abhängigkeit und bei großen Q -Werten eine Q^{-4} -Abhängigkeit oder umgekehrt.

Der gesamte differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q)$ der Probe pro Palladium-Atom ist schließlich wieder durch Gleichung 3.2 auf Seite 36 beschrieben:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = \frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{AH}}}(Q) + \frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{K+KG}}}(Q) + B \quad (\text{A.5})$$

Allerdings ist $\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{AH}}}(Q)$ jetzt durch Gleichung A.4 gegeben.

Unabhängig von der Wahl der Startwerte für die Größen P_{DF} , P_{HR} und Σ wurde bei den Fits mit diesem Modell der Beitrag $\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{HR}}}(Q)$ durch die Verteilung von plattenförmigen Hohlräumen vernachlässigbar klein gegenüber dem Beitrag $\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{DF}}}(Q)$ durch Dichtefluktuationen. Dies ist gleichbedeutend damit, dass der Streubeitrag durch Hohlräume nicht mit Gleichung A.2 beschrieben werden kann. Aufgrund der gemessenen Dichten der nanokristallinen Proben (siehe Abschnitt 3.2.1 auf Seite 27), weiß man aber, dass in den Proben Hohlräume vorhanden sein müssen. Deshalb muss aufgrund dieses Fitergebnisses $\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{DF}}}(Q)$ auch den Beitrag durch Hohlräume

enthalten. Dieser ist dann doch wieder durch das Porod-Gesetz beschrieben. Folglich zeigen die mit diesem Modell durchgeführten Fits, dass der Intensitätsbeitrag durch Hohlräume sich besser mit einem Porod-Gesetz beschreiben lässt als durch eine Streufunktion für eine Verteilung von Platten unterschiedlicher Dicke mit unendlicher Ausdehnung.

B. Diskussion der Neutronenkleinwinkelstreudaten von nanokristallinem Palladium bei Konzentrationen bis zu 10,0 at% (innerhalb des Zwei-Phasen-Gebiets)

In dem hier beginnenden Anhangkapitel wird eine weitere Analyse der Daten des in Kapitel 3 besprochenen Experiments vorgestellt. Bei dieser Analyse wurde versucht, auch die Daten der Probe 2 bei einer Konzentration von 10,0 at% in die Auswertung miteinzubeziehen.

Bei einer Konzentration von 10,0 at% befindet sich Palladium im Zwei-Phasen-Gebiet (siehe hierzu auch Abschnitt 2.2.2 ab Seite 19). Dies hat zur Folge, dass die Struktur der Probe 2 mit einer Deuterium-Konzentration von 10,0 at% gegenüber der Struktur der selben Probe bei niedrigen Konzentrationen verändert ist. Um dies zu berücksichtigen, musste zur Beschreibung der Daten bei einer Konzentration von 10,0 at% ein anderes Modell gewählt werden als jenes, das in Abschnitt 3.4.1 zur Modellierung der Daten bei niedrigen Konzentrationen (unterhalb von 4 at%) verwendet wurde.

Innerhalb von Palladium im Zwei-Phasen-Gebiet findet man Bereiche mit einer niedrigen Deuterium-Konzentration, die so genannte α -Phase, und andere Bereiche mit einer hohen Konzentration, die α' -Phase. Aufgrund der Nanokristallinität sind die Phasendiagramme von nanokristallinem Palladium und grob-polykristallinem Palladium jedoch leicht unterschiedlich. Die Konzentrationswerte der α - und der α' -Phase von nanokristallinem Palladium, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in einer vorangegangenen Arbeit [East1993] bei Raumtemperatur röntgendiffraktometrisch ermittelt worden. Hierbei ist zu erwähnen, dass der röntgendiffraktometrisch bestimmte mittlere Kornradius der in der Arbeit von [East1993]

verwendeten Proben ähnlich groß war (≈ 8 nm), wie jener von Probe 2 (siehe Abschnitt 3.2.1 auf Seite 27). Aufgrund des Experiments von [East1993] wurde für die α -Phase Atomzahlverhältnis¹ c_α von ungefähr 0,045 angenommen und für die α' -Phase ein Atomzahlverhältnis $c_{\alpha'}$ von ungefähr 0,51. Weiterhin wurde angenommen, dass die Probe aus kugelförmigen Palladium-Körnern besteht. Innerhalb eines solchen Kornes wurde ein homogenes Atomzahlverhältnis vorausgesetzt. Aufgrund dieser Annahme findet man in der Probe eine Verteilung von Körnern mit unterschiedlichen Radien und dem niedrigen Atomzahlverhältnis c_α sowie eine weitere Verteilung von Körnern mit unterschiedlichen Radien und dem hohen Atomzahlverhältnis $c_{\alpha'}$. Betrachtet man mit dieser Modellvorstellung die undotierte Probe, so muss die Summe dieser beiden Kornradienverteilungen gleich der einen Kornradienverteilung $z(R)$ aus Gleichung 3.3 auf Seite 36 sein, mit der sich die undotierte Probe beschreiben lässt. Aus einer früheren Arbeit [Jor1989] ist bekannt, dass sich die Kornradienverteilung $z(R)$ der undotierten Probe mit einer logarithmischen Normalverteilung beschreiben lassen kann, wie sie durch nachfolgende Gleichung gegeben ist:

$$z(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(\ln(R) - \ln(R_0))^2}{2\sigma^2} \right] \quad (\text{B.1})$$

In dieser Gleichung ist R_0 der wahrscheinlichste Radius der Verteilung und σ ist ein Maß für die Breite der Verteilung. Bei Betrachtung der Probe im undotierten Zustand muss somit die Summe der beiden oben erwähnten Kornradiusverteilungen der Kornradienverteilung aus Gleichung B.1 entsprechen. Dies kann dadurch erreicht werden, dass die Kornradienverteilung der Körner mit dem niedrigen Atomzahlverhältnis c_α als Anteil γ der in Gleichung B.1 gegebenen Kornradienverteilung beschrieben wird. Die Verteilung der Körner mit dem hohen Atomzahlverhältnis $c_{\alpha'}$ ist dann der Anteil $(1 - \gamma)$ der durch Gleichung B.1 gegebenen Verteilung. Mit diesen Annahmen ergibt sich dann für den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q)$ pro Palladium-Atom bei einer Konzentration von 10,0 at% folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = & PQ^{-4} + \frac{N_K}{N_{\text{Pd}}} \left(\gamma \int_0^\infty z(R) \frac{d\sigma}{d\Omega_{K+KS_\alpha}}(QR) dR \right. \\ & \left. + (1 - \gamma) \int_0^\infty z(R) \frac{d\sigma}{d\Omega_{K+KS_{\alpha'}}}(QR) dR \right) + B \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Diese Gleichung unterscheidet sich nur dadurch von Gleichung 3.3 auf Seite 36, dass in ihr statt einer Verteilung jetzt zwei Verteilungen von kugelförmigen Körnern auftreten, die jeweils mit einem Faktor γ und $(1 - \gamma)$ gewichtet sind. Ansonsten haben die in Gleichung B.2 auftretenden Größen dieselbe Bedeutung wie die entsprechenden Größen der Gleichung 3.3.

$\frac{d\sigma}{d\Omega_{K+KS_\alpha}}$ und $\frac{d\sigma}{d\Omega_{K+KS_{\alpha'}}}$ sind hierbei auch wieder die differentiellen Wirkungsquerschnitte der kugelförmigen Körner, die zur Modellierung der Korngrenzen noch

¹Atomzahlverhältnis = $\frac{\text{Anzahl der D-Atome}}{\text{Anzahl der Pd-Atome}}$

zusätzlich von Kugelschalen einer konstanten Dicke und geringerer Palladiumdichte umgeben sind. Die differentiellen Wirkungsquerschnitte $\frac{d\sigma}{d\Omega_{K+KS_\alpha}}$ und $\frac{d\sigma}{d\Omega_{K+KS_{\alpha'}}$ unterscheiden sich aufgrund der in ihnen enthaltenen Streulängendichteunterschiede (siehe Gleichung 2.16 auf Seite 12). Die Streulängendichteunterschiede sind wiederum unterschiedlich wegen der unterschiedlichen Atomzahlverhältnisse c_α und $c_{\alpha'}$ in den Körnern der beiden Verteilungen.

Die beiden Körnerverteilungen in Gleichung B.2 auf Seite 77 besitzen dieselbe Kornradienverteilung $z(R)$. Durch die Dotierung kommt es aber auch zu einer Volumenausdehnung der Körner (siehe auch Seite 34). Um dies mitzuberechnen, wurde weiter angenommen, dass sich sämtliche Kornradien der undotierten Probe bei einer Dotierung um einen Faktor $(1 + 0,06 c_i)$ vergrößern, wobei c_i entweder gleich c_α oder $c_{\alpha'}$ ist. Die Vergrößerung aller Kornradien einer logarithmischen Normalverteilung um einen bestimmten Faktor entspricht aber gerade der Vergrößerung des wahrscheinlichsten Radius R_0 der Verteilung um denselben Faktor. Somit ergeben sich bei Berücksichtigung der Volumenausdehnung durch Dotierung letztendlich doch leicht unterschiedliche Kornradienverteilungen $z_\alpha(R)$ und $z_{\alpha'}(R)$. Für die undotierte Probe gilt $c_\alpha = 0$ und $c_{\alpha'} = 0$. Wie gefordert sind in diesem Fall die beiden Kornradienverteilungen $z_\alpha(R)$ und $z_{\alpha'}(R)$ dann wieder identisch mit der Kornradienverteilung $z(R)$ für die undotierte Probe.

Da die Volumenausdehnung der Körner bei einer Konzentration von 10,0 at% somit bereits mitberücksichtigt wurde, ist bei den Daten dieser Konzentration auf die in Abschnitt 3.3.2 auf Seite 34 unter „Probenstrukturaufweitung durch Dotierung“ beschriebene Datenaufbereitung verzichtet worden. Von dieser Ausnahme abgesehen, wurden die Daten bei einer Konzentration von 10,0 at% allerdings genauso behandelt, wie dies in Abschnitt 3.3.2 ab Seite 34 beschrieben ist.

So erhält man schließlich für den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q)$ pro Palladium-Atom bei einer Konzentration von 10,0 at% den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = & PQ^{-4} + \frac{N_K}{N_{Pd}} \left(\gamma \int_0^\infty z_\alpha(R) \frac{d\sigma}{d\Omega_{K+KS}}(QR) dR \right. \\ & \left. + (1 - \gamma) \int_0^\infty z_{\alpha'}(R) \frac{d\sigma}{d\Omega_{K+KS}}(QR) dR \right) + B \end{aligned} \quad (B.3)$$

Weiter wurde bei der Modellierung dieser Daten auch berücksichtigt, dass es aufgrund von hohen Konzentrationen in den Körnern und Korngrenzen zu beträchtlichen Aufweitungen des Palladium-Gitters kommen kann, wodurch die Atomzahldichte² der Palladium-Atome in diesen Probenbereichen erniedrigt wird. So reduziert ein innerhalb eines bestimmten Probenbereichs vorhandenes Atomzahlverhältnis c von Deuterium- zu Palladium-Atomen die dort vorliegende Atomzahldichte

²Anzahl der Atome pro Volumen

der Palladium-Atome um einen Faktor von $\frac{1}{1+0,19c}$ gegenüber dem Wert, den man dort im undotierten Fall vorfindet.

Mit dem hier beschriebenen Modell wurden nun die Daten der Probe 2 bei einer Dotierung von 10,0 at% Deuterium, gleichzeitig mit den Daten der undotierten und der niedrigdotierten Probe (bei 3,53 at% H und 1,44 at% D) gefittet. Das Ergebnis dieses Fits ist in Abbildung B.1 auf Seite 80 dargestellt.

Wie man sieht, lassen sich die gemessenen Daten mit diesem Modell leider nicht zufriedenstellend beschreiben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in dem hier verwendeten Modell immer noch zu viele vereinfachende Annahmen stecken, die dem wahren Sachverhalt nicht gerecht werden. So ist es z.B. durchaus möglich, dass innerhalb eines Kornes sowohl die α - als auch die α' -Phase anzutreffen ist. Ebenso unterscheiden sich die beiden Verteilungen $z_\alpha(R)$ und $z_{\alpha'}(R)$ wahrscheinlich nicht nur allein aufgrund der Volumenausdehnung durch Dotierung voneinander. Sie müssen sich auch nicht unbedingt durch logarithmische Normalverteilungen beschreiben lassen. Zusammenfassend muss somit festgestellt werden, dass das hier vorgestellte Modell immer noch zu unzureichend ist, um ein so kompliziertes System wie nanokristallines Palladium im Zwei-Phasen-Gebiet beschreiben zu können. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde von einer Auswertung der Daten bei einer Konzentration von 39,3 at% abgesehen.

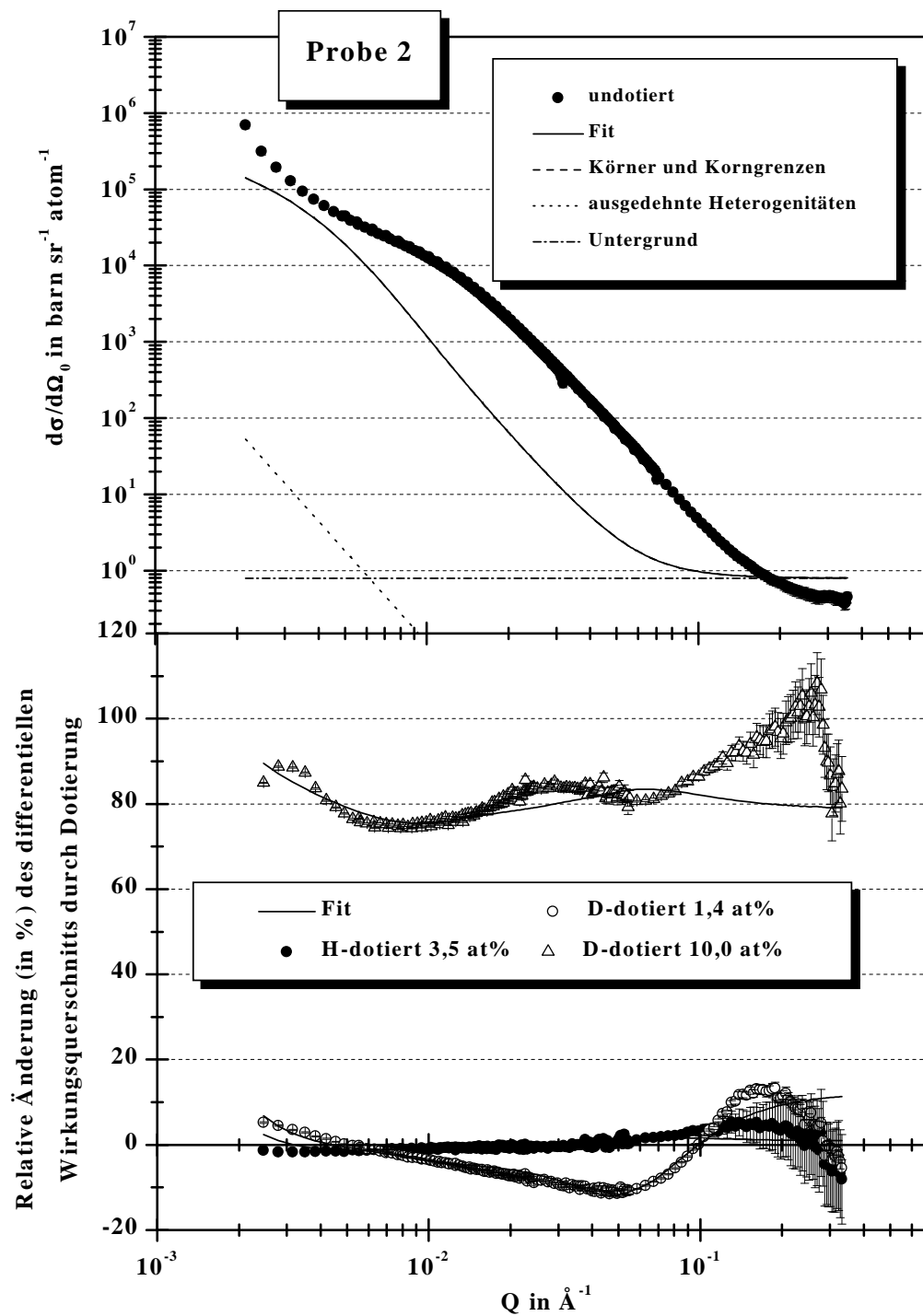


Abbildung B.1.:
Simultanfit an die Daten der Probe 2 im undotierten
Zustand und bei Konzentrationen bis zu 10,0 at%

C. Analyse gemessener Neutronenstreuintensitäten

Bei der Auswertung von Neutronenkleinwinkelstreudaten und energieaufgelöster Neutronenstreuenspektren versucht man eine theoretisch berechnete Modellfunktion an die gemessenen Intensitäten anzupassen.

Das Anpassen oder das *Fitten* der Modellfunktion an die gemessenen Daten erfolgt dann üblicherweise mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Nach dieser Methode erhält man die beste Anpassung, wenn die Größe χ_{red}^2 in Gleichung C.1 bezüglich der n Fitparameter a_j minimalisiert wird. Zur Bestimmung des Minimums von χ_{red}^2 werden üblicherweise Programme verwendet, die den in [Pre1992, Bev1969] beschriebenen Marquardt-Algorithmus verwenden.

$$\chi_{\text{red}}^2 = \frac{1}{k - n - 1} \sum_{i=1}^k \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - f(x_i, a_j))^2 \quad (\text{C.1})$$

In der obigen Gleichung sind die y_i die Messwerte mit den statistischen Fehlern σ_i an den k Stellen x_i . $f(x_i, a_j)$ ist die von den x_i und den Fitparametern a_j abhängige Modellfunktion.

Streuen die gemessenen Datenpunkte rein statistisch um die Modellfunktion, so sollte der kleinste bei einer Anpassung ermittelte Wert für χ_{red}^2 ungefähr eins sein [Bev1969]. Ist der Wert jedoch deutlich größer, so sind entweder noch nicht die optimalen Werte für die Fitparameter a_j gefunden oder die Abweichung der Daten von der Modellfunktion hat systematische Gründe. Somit kann anhand des Wertes von χ_{red}^2 auch beurteilt werden, in wie weit die Modellfunktion in der Lage ist, das gemessene System zu beschreiben.

Den Wertebereich eines Fitparameters einschränken

Will man verhindern, dass der Wert, der sich bei der Anpassung für einen Fitparameter a_j einstellt, zu sehr von einem vorgegebenen Wert a_{t_j} abweicht, kann man

statt χ_{red}^2 den folgenden Ausdruck minimieren:

$$\chi^2 = \chi_{\text{red}}^2 + \sum_{j=1}^n g_j \cdot (a_{t_j} - a_j)^2 \quad (\text{C.2})$$

Die Werte der g_j in Gleichung C.2 dienen als Gewichtung. Je größer ein g_j ist, um so weniger wird der dazugehörige Fitparameter a_j nach der Anpassung von dem vorgegebenen Wert a_{t_j} abweichen. Damit bei der Anpassung aber vorwiegend die Übereinstimmung der Modellfunktion mit den gemessenen Werten optimiert wird und nicht die Übereinstimmung einzelner Fitparameter a_j mit ihren vorgegebenen Werten a_{t_j} , sollten die Werte für die g_j so niedrig wie möglich gesetzt werden.

Die hier beschriebene Methode zur Einschränkung der Wertebereiche einzelner Fitparameter ist bei der Auswertung des in Kapitel 3 beschriebenen Experiments angewendet worden.

Für die Auswertung der Messdaten dieser Arbeit wurden Programme in der Programmiersprache Fortran77 erstellt.

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Wipf für die Anregungen zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse und seine intensive Betreuung.

Besonderer Dank geht auch an Herrn Dr. U. Stuhr für die vielen interessanten Diskussionen und seine Unterstützung bei sämtlichen Experimenten in Grenoble.

Meiner ehemaligen Kollegin Frau Dr. K. Cornell danke ich für ihre Hilfe bei der Einarbeitung und die vielen hilfreichen und anregenden Diskussionen.

Für viele hilfreiche und anregende Diskussionen, sowie das sehr gute Arbeitsklima möchte ich auch meinen beiden Kollegen M. Jung und K. J. Foos ein ganz herzliches Dankeschön aussprechen. Ein Extradank geht auch an Herrn Jung für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für die freundliche Unterstützung, Hilfe bei den Experimenten und das gute Arbeitsklima in Grenoble danke ich den Herren Dr. J. C. Cook, Dr. B. Frick, Dr. S. Egelhaaf, Dr. G. Kearley und Frau Dr. H. Büttner.

Unserem Techniker, Herrn Manfred Dietz, möchte ich ebenfalls ganz herzlich für seine „helfende Hand“ bei der Probenpräparation bedanken.

Vielen Dank auch an alle Mitarbeiter der mechanischen Werkstätten für die schnelle Fertigstellung meiner Aufträge. Dies gilt besonders für ihren Einsatz bei der termingerechten Fertigstellung der Probenbehälter vor meinen Messzeiten in Grenoble.

Den Mitarbeitern des Probenlabors danke ich für die Charakterisierung meiner Proben.

Weiter danke ich den Mitarbeitern und den ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die gute Arbeitsatmosphäre und für viele hilfreiche und anregende Diskussionen, namentlich Frau Dr. Katja Cornell, Marta Hernandez Cuadrado, Ulrike Gohlke sowie den Herren Marcus Jung, Dr. Bernd Kappesser, Dr. Karsten Foos, Manfred Dietz, Boris Leu, Markus Heene, Matthias Hein, Thomas Thull, Ralph Werner, Achim Bals und Ralph Beutel.

Meine Freunde und meine Mutter waren immer ein wichtiger Rückhalt bei der Entstehung dieser Arbeit. - Vielen, vielen Dank für eure Unterstützung, Geduld und Rücksichtnahme!

Lebenslauf

Thomas Striffler
Elisabethenstr. 3
61348 Bad Homburg

14.01.1966	geboren in Bad Homburg
1972–1976	Grundschule Landgraf-Ludwig-Schule Bad Homburg
1976–1985	Gymnasium Humboldtschule in Bad Homburg
1985	Allgemeine Hochschulreife
1985–1993	Studium der Physik an der TH Darmstadt
1993	Abschluss des Physikstudiums mit Diplom
September 1993 - Oktober 1994	Programmierung betriebswirtschaftlicher Anwendungen als freier Mitarbeiter der CF Software GmbH in Oberursel
Oktober 1994 - Dezember 1994	Anwendungsprogrammierer der SOMENTEC Software GmbH in Dreieich-Sprendlingen
Januar 1995 - Juni 1995	Programmierer bei BMW-Rolls Royce GmbH in Oberursel
Juni 1995 - November 1995	Sachbearbeiter bei Amicus Zeitarbeit GmbH in Bad Homburg
seit Dezember 1995	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der TH Darmstadt (1997 umbenannt in TU Darmstadt)

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Bisher habe ich noch keinen Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, den 23. Mai 2001

(Thomas Striffler)